



# Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques

Léo Peres

## ► To cite this version:

Léo Peres. Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques. Electronique. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0377 . tel-01147134

**HAL Id: tel-01147134**

**<https://theses.hal.science/tel-01147134>**

Submitted on 29 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ : Electronique

Par **Léo PERES**

**Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption  
de la lumière dans les cellules solaires organiques**

Sous la direction de : Sophie Fasquel et Valérie Vigneras

Soutenue le 17 décembre 2014

Membres du jury :

M. **Alexis Fischer**, Professeur, LPL, Paris  
M. **Jean-Jacques Simon**, Maître de conférences, Université d'Aix Marseille  
M. **Christian Seassal**, Directeur de recherche CNRS, INL  
M. **Bernard Geffroy**, Ingénieur Chercheur, CEA, Paris  
Mme. **Sophie Fasquel**, Maître de conférences, Université de Bordeaux  
Mme. **Valérie Vigneras**, Professeur, Bordeaux INP

rapporteur  
rapporteur  
Président - examinateur  
examinateur  
Co-directrice de thèse  
Directrice de thèse

# **Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques**

**Résumé :** Dans une cellule solaire, il existe un compromis entre l'efficacité d'absorption des photons et le rendement quantique de collection des charges électriques. Dans les semi-conducteurs organiques, la longueur de diffusion des porteurs est limitée à une centaine de nanomètres, si bien qu'il est nécessaire de travailler avec des couches photo-actives ultraminces ( $< 100$  nm). Pour limiter l'épaisseur physique des matériaux utilisés tout en maintenant une absorption élevée, il est possible d'utiliser les propriétés des cristaux photoniques (CP), pour allonger la durée d'interaction des photons avec le milieu absorbant. Cela consiste à former un CP dans la couche active ou à son voisinage et d'exciter des modes résonants de la structure. Ce travail de thèse est divisé en plusieurs parties. Dans un premier temps, à l'aide d'outils numériques, nous nous intéressons aux phénomènes qui régissent le gain d'absorption lors du couplage d'une onde plane avec un mode résonant d'une membrane à CP. Ensuite, nous étudions une cellule à CP, où l'électrode d'ITO est nano-structurée, et nous optimisons le gain d'absorption d'une couche photo-active ultramine (50 nm). Enfin, dans un travail expérimental, nous fabriquons des cristaux colloïdaux bidimensionnels à base de microsphères diélectriques par différentes méthodes d'auto assemblage.

**Mots clés :** Photovoltaïque organique, nanophotonique, cristaux photoniques.

---

## **Two dimensional photonic crystals for light absorption in organic solar cells**

**Abstract:** In a solar cell, there is a trade-off between light absorption capacity and internal quantum efficiency. In organic semi conductors, charge carrier diffusion is limited to a few hundred nanometers, which implies to work with very thin active layers ( $< 100$  nm). In order to limit the thickness of the material while keeping high light absorption, it is possible to use the properties of photonic crystals (PC) to enhance light matter interaction duration. It consists in forming a PC in or around the active layer, and to excite a resonant mode of the formed photonic structure. The work of this thesis is divided into several parts. In a first approach, using numerical tools, we investigate the phenomena that give rise to absorption enhancement when a plane wave is coupled to a resonant mode of a PC membrane. We then study a nano-structured cell architecture, in which the ITO electrode is periodically patterned, and we optimize absorption enhancement in the thin active layer (50 nm). Finally, in an experimental work, we fabricate two dimensional colloidal crystals formed by dielectric microsphere self assembly.

**Keywords:** Organic solar cells, nanophotonics, photonic crystals

# Remerciements

C'est ainsi que s'achèvent ces trois années de thèse... Celle-ci a été préparée au laboratoire de l'intégration du matériau au système (IMS) de Bordeaux et dirigée par Valérie Vigneras et Sophie Fasquel. Ces travaux ont été menés au sein de l'équipe « matériaux fonctionnalisés pour les hyperfréquences et l'optique » (MHYPOP), et en collaboration avec l'équipe électronique organique (ELORGA).

Je remercie tout d'abord les membres du Jury pour la lecture approfondie de mon manuscrit dans un premier temps, puis pour leurs remarques constructives lors de la soutenance.

Je remercie mes directrices de thèse de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux. Vous m'avez donné ma chance alors que mes notes n'étaient pas terribles! Je remercie en particulier Sophie, pour qui je l'espère, cette première expérience d'encadrement n'a pas été trop pénible. Tu as su être patiente, pédagogue, et tu as été présente aux moments où j'avais besoin d'un regain de motivation! Bonne chance pour la suite et bon courage pour « photoniser » l'électronique organique comme il se doit!

Merci aux personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail : Dario Bassani pour l'introduction à l'ellipso, Alex Baron pour les super mesures d'indices, Bernard Plano pour le MEB et Laurent Oyhenart pour son aide sur HFSS. Un merci tout particulier à Stéphane Reculosa, d'une part pour les billes et les films LB, et d'autre part pour sa gentillesse. Je n'oublie pas que tu m'as beaucoup aidé lors de mon stage de Master 2. Bon courage pour la suite avec BrivaTech.

Je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe ELORGA. Votre bonne humeur à tous et votre simplicité a rendu mon séjour à l'IMS plus qu'agréable. L'environnement de travail multiculturel du labo a aussi été très enrichissant.

Au-delà du travail, il y a bien sûr eu les rencontres et les personnes avec qui je me suis lié d'amitié. Merci à Dargie mon poto éthiopien (My frieeeeeeend), Mahfoudh (carpuisque), Guigeeek (mein arsch), Tchoup, Sokha, Clémence, Yolande (Doudou!), Elo (la bombe du labo), Cécile (la rousse), Geoffroy (le grand nounours), Mylène (Charlotte Gainsbourg), Marcin (le polak) et bien sûr Wiliam, ou Kiwi Boyos (BUGGER!, Doyouknow in New Zealand...). Mea culpa à ceux que j'oublie...



Une pensée particulière pour mes potos les plus proches, avec qui l'amitié perdurera j'espère. Lionel (BG à mort), pour ta bonne humeur, ton énergie, pour tous les délires et les voyages en Espagne. Fred (BG à mort) pour tous nos pétages de câbles et nos délires (HO !, mon Papy !, BUGGER, c'est c'laaaaaa, Niallaaaa). Gildas (BG à mort) pour toutes les « c'est c'la » sur lesquelles on s'est retourné (c'est plutôt c'laaaaaa). Maxou (BG à mort) pour tous nos délires (DOUDOU !) et les voyages. Je n'oublie pas non plus l'infatigable JO et son rire..... Bon courage à ceux qui doivent finir leur thèse.

Mais... Tiens donc ! J'allais oublier UyXing (avec l'intonation SVP) ! Merci xouillounette chatounette de m'avoir transmis ta passion pour les devices et de m'avoir permis de te choquer et de te taquiner si facilement (:p). ຂ້າພະເຈົ້າຮັກ ກິ້ນຂອງທ່ານ, *những nụ hôn vào môi !*

Je remercie ma famille et tout particulièrement ma mu pour son soutien au quotidien (<3). Merci à mon papa qui a toujours cru en moi.

Je finirai, un peu lyriquement, par un petit clin d'œil au petit garçon de 6 ans qui croyait qu'il n'arriverait jamais à compter... te voilà Docteur !

PS : Merci à James Clerk pour ses équations.

PPS : Bugger

# Sommaire

<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>1. La photonique pour les cellules photovoltaïques .....</b>	<b>3</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Généralités sur le photovoltaïque .....</b>	<b>5</b>
1.1.1 L'énergie fournie par le soleil.....	5
1.1.2 Les dispositifs photovoltaïques .....	7
1.1.3 Les générations de cellules photovoltaïques .....	10
<b>1.2 La photonique pour le photovoltaïque .....</b>	<b>13</b>
1.2.1 L'absorption de la lumière dans une cellule solaire.....	13
1.2.2 Le piégeage de lumière dans les cellules solaires.....	15
1.2.3 Le régime nanophotonique .....	21
<b>1.3 Principaux concepts nanophotoniques pour les cellules solaires .....</b>	<b>24</b>
1.3.1 L'effet plasmon de surface .....	24
1.3.2 Les réseaux de diffraction/couches antireflet.....	28
1.3.3 Les cristaux photoniques.....	30
<b>1.4 Conclusions du chapitre .....</b>	<b>34</b>
<b>1.5 Bibliographie .....</b>	<b>35</b>
<b>2. Membrane absorbante à cristal photonique 2D.....</b>	<b>41</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>42</b>
<b>2.1 Propriétés des cristaux photoniques bidimensionnels .....</b>	<b>42</b>
2.1.1 Quelques propriétés des cristaux photoniques .....	42
<b>2.2 Méthodes et outils de simulation numérique .....</b>	<b>47</b>
2.2.1 Méthode des éléments finis .....	47
2.2.2 La méthode FDTD .....	51
2.2.3 Calcul des diagrammes de bande et méthode de l'indice effectif.....	51
<b>2.3 Analyse fréquentielle, temporelle et modale de la membrane absorbante à CP .....</b>	<b>53</b>
2.3.1 Description de la membrane étudiée.....	53

2.3.2	Analyse fréquentielle .....	55
2.3.3	Etude temporelle .....	56
2.3.4	Analyse modale .....	58
2.3.5	Etude paramétrique .....	60
<b>2.4</b>	<b>Introduction de défauts périodiques dans la membrane .....</b>	<b>64</b>
2.4.1	Etude d'un défaut ponctuel.....	65
2.4.2	Autres types de défauts .....	67
<b>2.5</b>	<b>Conclusions du chapitre .....</b>	<b>69</b>
<b>2.6</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>70</b>
<b>3.</b>	<b>Cellule solaire organique à cristal photonique 2D .....</b>	<b>75</b>
	<b>Introduction .....</b>	<b>76</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction sur les cellules solaires organiques .....</b>	<b>76</b>
3.1.1	Généralités sur les cellules solaires organiques .....	76
3.1.2	Architectures de cellules solaires organiques .....	79
<b>3.2</b>	<b>Etude de la cellule à base d'ITO nanostructuré .....</b>	<b>82</b>
3.2.1	Architecture de cellule solaire à CP .....	82
3.2.2	Etude préliminaire : prise en compte de l'absorption uniquement dans la couche active .....	85
<b>3.3</b>	<b>Prise en compte de l'absorption de toutes les couches et optimisation du gain .....</b>	<b>93</b>
3.3.1	Calcul de l'absorption spécifique .....	93
3.3.2	Etude de la cellule non structurée.....	93
3.3.3	Impact de l'absorption des différentes couches sur le piégeage de la lumière dans la couche active	94
3.3.4	Optimisation du gain d'absorption .....	95
3.3.5	Calcul du gain d'absorption avec les indices optiques mesurés par ellipsométrie .....	99
<b>3.4</b>	<b>Conclusions du chapitre .....</b>	<b>102</b>
<b>3.5</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>104</b>
<b>4.</b>	<b>Elaboration de cristaux colloïdaux 2D auto-assemblés .....</b>	<b>107</b>
	<b>Introduction .....</b>	<b>108</b>
<b>4.1</b>	<b>Approche « bottom-up » pour la fabrication de cristaux photoniques .....</b>	<b>108</b>
4.1.1	Techniques de fabrication des cristaux photoniques.....	108
4.1.2	Cristaux colloïdaux 2D pour le piégeage de lumière dans les cellules solaires .....	111
<b>4.2</b>	<b>Elaboration d'un cristal colloïdal 2D par assemblage de microsphères diélectriques</b>	<b>114</b>
4.2.1	Méthodes d'auto-assemblage.....	114

4.2.2	Caractéristiques expérimentales .....	117
4.2.3	Cristaux obtenus par la technique de « tilt coating » .....	118
4.2.4	Cristaux obtenus par la technique de « spin coating » .....	124
4.2.5	Cristaux obtenus par la technique de « Langmuir-Blodgett » .....	128
4.2.6	Conclusions sur la fabrication .....	130
<b>4.3</b>	<b>Applications aux cellules solaires organiques .....</b>	<b>131</b>
4.3.1	Fabrication des cellules solaires.....	131
4.3.2	Utilisation de la monocouche en face avant de la cellule .....	133
<b>4.4</b>	<b>Conclusions du chapitre .....</b>	<b>137</b>
<b>4.5</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>138</b>
 <b>Conclusion générale .....</b>		<b>142</b>
 <b>Annexe 1 : Mesures des indices optiques du PEDOT : PSS et de l'ITO par ellipsométrie spectroscopique .....</b>		<b>146</b>
 <b>Annexe 2 : Dépôt des couches organiques et métalliques .....</b>		<b>152</b>
 <b>Publications et communications scientifiques .....</b>		<b>154</b>

## Liste des abréviations

$c$	Célérité de la lumière dans le vide
$\lambda$	Longueur d'onde électromagnétique
$\omega$	Pulsation d'une onde électromagnétique
$n$	Partie réelle de l'indice de réfraction
$k$	Partie imaginaire de l'indice de réfraction
$\epsilon_r$	Permittivité relative
$\epsilon_0$	Permittivité du vide
$\mu_r$	Perméabilité
$\alpha$	Coefficient d'absorption
$\tau$	Durée de vie d'un mode résonant
$Q$	Facteur de qualité d'une résonance
<b>E</b>	Vecteur champ électrique
<b>H</b>	Vecteur champ magnétique
TE	<b>E</b> transverse au plan de propagation (Transverse Electrique)
TM	<b>H</b> transverse au plan de propagation (Transverse Magnétique)
R	Puissance réfléchie (pourcentage)
T	Puissance transmise (pourcentage)
A	Puissance absorbée (pourcentage)
$k=2\pi/\lambda$	Nombre d'onde
<b>k</b>	Vecteur d'onde
$k_{//}$	Composante parallèle du vecteur d'onde
Al	Aluminium
Ag	Argent
Au	Or

---

## Liste des abréviations

---

Si	Silicium
c-Si	Silicium cristallin
a-Si	Silicium amorphe
ZnO	Oxyde de zinc
TiO <sub>x</sub>	Oxyde de titane
PEDOT: PSS	Poly (3,4- éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate)
P3HT	Poly (3-hexylthiophène)
PCBM	[6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
ITO	Oxyde d'indium d'étain
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
Eg	Ethylène glycol
CP	Cristal photonique
CC	Cristal colloidal
AM 1.5	Air mass 1.5
FEM	Méthode des éléments finis
FDTD	Méthode aux différences finies temporelle
MEB	Microscopie à balayage électronique
LED	Diode électroluminescente
J <sub>sc</sub>	Courant de court-circuit
V <sub>oc</sub>	Tension de circuit ouvert
FF	Fill factor
η	Efficacité



## Introduction générale

Le photovoltaïque (PV) a émergé de la révolution technologique qui s'est opérée avec l'apparition des composants électroniques utilisant les propriétés des semi-conducteurs (transistors, diodes électroluminescentes, etc.). La technologie PV a fortement évolué depuis une cinquantaine d'années, si bien qu'aujourd'hui, l'énergie solaire photovoltaïque est devenue une composante importante des politiques énergétiques qui visent à développer les énergies dites « renouvelables ».

De nos jours, il existe plusieurs familles de cellules photovoltaïques, même si les plus répandues dans le domaine de l'industrie sont les cellules à base de silicium cristallin et les cellules à couches minces utilisant du silicium amorphe. A l'heure actuelle, l'intérêt scientifique se porte aussi vers des cellules utilisant des matériaux autres que le silicium. En particulier, une filière qui a rapidement émergée ces dernières années est celle des cellules à base de matériaux organiques tels que des polymères ou petites molécules semi-conductrices. Ces matériaux possèdent plusieurs avantages : leur dépôt peut s'effectuer à basse température en voie liquide et ils sont adaptables à des supports flexibles, si bien que la production industrielle de panneaux photovoltaïques est compatible avec des procédés d'impression traditionnels. Ils possèdent, à l'heure actuelle, l'inconvénient de n'offrir que des rendements de photoconversion assez faibles (10%), et sont sujets à toutes sortes de dégradations (thermique, instabilité à l'air, instabilité à la lumière).

Une cellule solaire transforme les photons émis par le soleil en charges électriques libres afin de générer un courant électrique. La capacité de la cellule à absorber la lumière est inhérente aux propriétés des matériaux photo-actifs utilisés. Les matériaux organiques possèdent généralement des très forts coefficients d'absorption qui leur permettent d'absorber la majorité des photons incidents, sur une gamme spectrale donnée, pour quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Cependant, cette bonne propriété est contrebalancée par la faible mobilité des charges électriques, dont la longueur de diffusion dans ces matériaux se limite à une centaine de nanomètres. Ainsi, l'utilisation de matériaux actifs d'épaisseur supérieure à cette longueur de diffusion caractéristique conduit inévitablement à un taux de collection des charges qui n'est pas optimal, ce qui limite par conséquent les rendements de conversion photovoltaïque.



Une solution est alors d'utiliser des stratégies pour allonger le chemin optique des rayons lumineux ou optimiser la durée de vie des photons dans le milieu absorbant afin de diminuer l'épaisseur physique des matériaux tout en absorbant efficacement la lumière. Dans ce contexte, l'utilisation des propriétés des cristaux photoniques, dont l'indice de réfraction varie périodiquement dans l'espace, semble être prometteuse. Le principe consiste à coupler une partie de la lumière incidente à des modes optiques résonants d'un cristal photonique présent dans l'une des couches d'une cellule solaire. Ceci permet de contrôler le temps d'interaction entre les photons et le milieu photo-actif afin de favoriser l'absorption de la lumière.

- Le premier chapitre de cette thèse a pour but d'introduire la problématique de l'absorption de la lumière dans une cellule solaire. Nous reviendrons sur le fonctionnement général d'une cellule solaire et nous verrons, par une approche historique, quels ont été les stratégies envisagées utilisant l'optique géométrique et la nano-photonique pour améliorer l'efficacité d'absorption.
- Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude numérique d'une membrane à cristal photonique absorbante. Ce système simple nous permettra de comprendre quels sont les phénomènes mis en jeu, lors de l'excitation d'un mode de cristal photonique, à l'origine d'un gain d'absorption.
- Le troisième chapitre sera consacré à l'étude numérique d'une architecture de cellule dans laquelle l'électrode d'ITO est nanostructurée sous forme de cristal photonique. Nous verrons comment optimiser les paramètres géométriques du cristal afin d'obtenir un gain d'absorption maximum et nous étudierons l'impact des couches non photo-actives de la cellule sur le gain d'absorption.
- Finalement, nous présenterons dans le dernier chapitre, une étude préliminaire, concernant la fabrication de cristaux colloïdaux bidimensionnels qui pourront jouer le rôle de cristaux photoniques, une fois intégrés au sein de cellules solaires organiques.

# **Chapitre1. La photonique pour les cellules photovoltaïques**

# Chapitre1. La photonique pour les cellules photovoltaïques

## Introduction

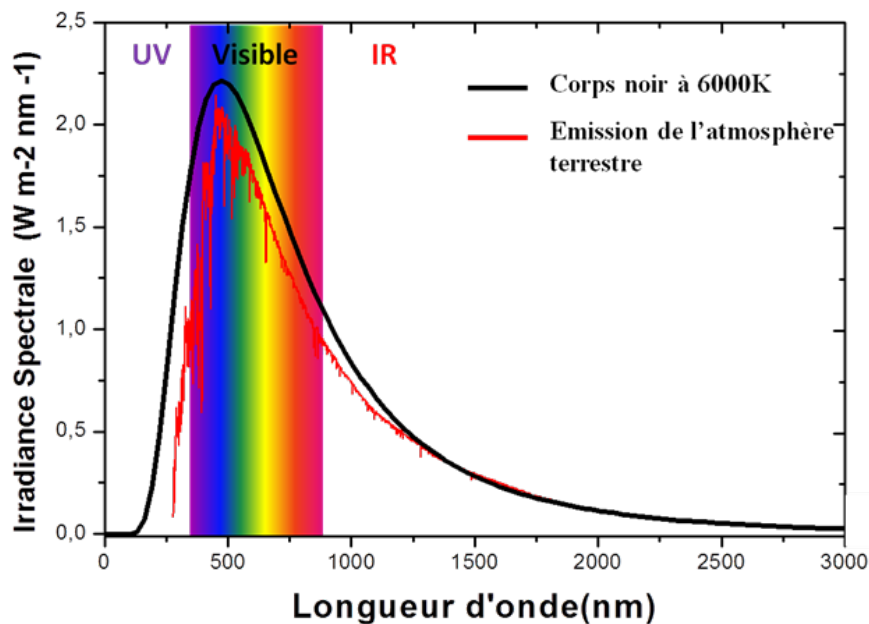
L'énergie considérable émanant du soleil peut être ressentie les journées d'été lorsqu'il faut se protéger des rayons capables de nous brûler la peau, cela malgré les millions de kilomètres qui nous séparent. L'apparition et la survie des espèces vivantes sur terre dépendent d'un équilibre fragile entre la puissance thermique et lumineuse de notre étoile et des constituants de notre planète. C'est le soleil qui a fourni l'énergie nécessaire aux matériaux qui se sont transformés pendant des millions d'années pour donner les combustibles fossiles largement utilisés pour la production d'électricité à l'heure actuelle. Ainsi, la biomasse convertit l'énergie solaire en carburant, qui peut être utilisé pour la génération de chaleur ou d'électricité, l'énergie éolienne utilise les courants de l'air chauffé par le soleil pour produire de l'énergie mécanique. La technologie photovoltaïque est une méthode qui consiste à transformer directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cela nécessite dans un premier temps d'absorber la lumière incidente et donc de contrôler l'interaction lumière-matière en optimisant la géométrie des dispositifs. Ainsi, les progrès dans le domaine de la photonique sont indispensables afin d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques.

Nous allons dans ce premier chapitre nous intéresser à l'apport de structures photoniques aux systèmes photovoltaïques. Dans un premier temps nous allons décrire le fonctionnement général d'une cellule solaire et présenter les différentes technologies photovoltaïques. Nous poserons ensuite la problématique de l'absorption de la lumière dans ces systèmes. Par une approche historique, nous verrons quelles ont été les stratégies envisagées pour augmenter leur capacité d'absorption sans augmenter l'épaisseur physique des matériaux photo-actifs. Nous passerons ensuite en revue les principaux concepts utilisés à l'heure actuelle pour le contrôle de la lumière dans les cellules de troisième génération.

## 1.1. Généralités sur le photovoltaïque

### 1.1.1. L'Energie fournie par le soleil

La puissance lumineuse émise par le soleil est essentiellement celle d'un corps noir à une température de 6000 K. Son spectre d'émission, relativement étendu (*cf* **figure 1.1**), comprend des rayonnements allant de l'ultraviolet (200 nm) au lointain infrarouge (3000 nm), avec un pic d'émission à 503 nm. La lumière dite « visible », auquel l'œil humain est sensible, ne constitue donc qu'une partie du spectre solaire. L'émission du soleil, comme toute source optique, est caractérisée par son irradiance spectrale, c'est-à-dire la densité de puissance lumineuse à une longueur d'onde donnée (exprimée en  $\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ ). Si la densité de puissance reçue au niveau de l'atmosphère terrestre varie légèrement au cours de l'année à cause de la trajectoire elliptique de la terre autour du soleil et de l'irrégularité de l'émission, on peut néanmoins considérer qu'elle est constante. Elle correspond à l'intégrale de la courbe rouge de la **figure 1.1** et vaut  $1,36 \text{ kW}/\text{m}^2$ .



**Figure 1.1** : Spectre d'émission de l'atmosphère terrestre (rouge) comparé au spectre d'émission d'un corps noir à 6000 K (noir). La partie dite « visible » du spectre se situe entre 400 et 800nm.

Si la puissance reçue au niveau de l'atmosphère peut être considérée comme constante, à la surface de la terre elle dépend fortement des phénomènes suivants :

- l'absorption et la diffusion de la lumière lors de son passage dans l'atmosphère.

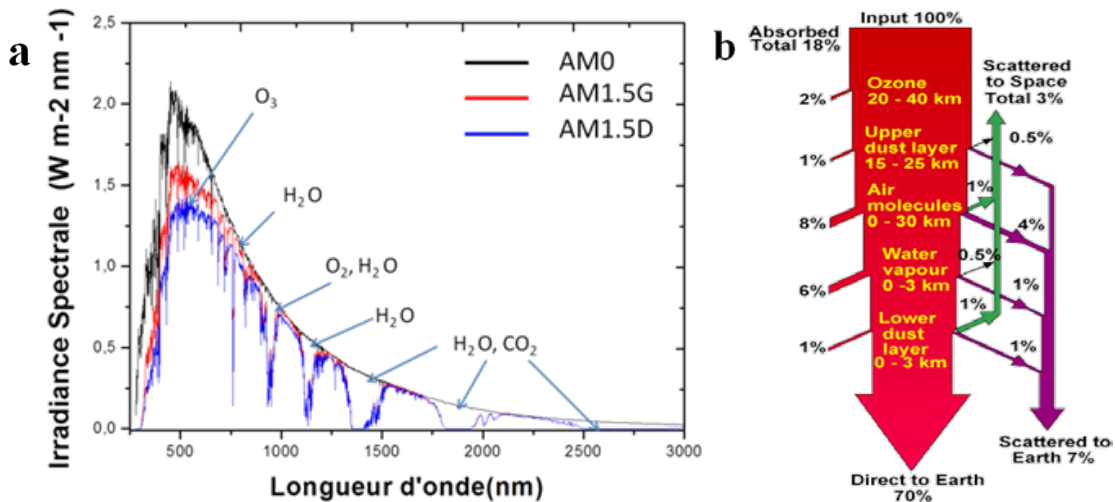
- les variations météorologiques locales.
- les saisons et la durée des journées pendant l'année.

Ces phénomènes affectent : la puissance globale reçue, le contenu spectral de la lumière ainsi que l'angle d'incidence de la lumière sur une surface donnée. Cependant, les phénomènes atmosphériques sont prédominants et 23% des rayonnements sont absorbés ou diffusés par les différentes couches lors de leur passage dans l'atmosphère (cf **figure1.2 (b)**). Ce sont en particulier les gaz, les aérosols et les particules de poussières en suspension qui sont responsables de ces phénomènes en interagissant avec les photons dans différentes gammes de longueur d'onde (cf **figure1.2 (a)**). L'ozone ( $O_3$ ) interagit principalement avec les photons de haute énergie ( $\lambda < 700$  nm) tandis que le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et les molécules d'eau ( $H_2O$ ) absorbent particulièrement bien ceux de basse énergie ( $\lambda > 700$  nm). Les photons peuvent aussi être déviés par les particules de manière directe ou diffuse selon leur énergie. Les photons de plus petite longueur d'onde par exemple, sont diffusés de manière isotrope (diffusion de Rayleigh). Cela explique par exemple la couleur bleue du ciel perçue par un observateur humain pendant la journée.

La position du soleil n'étant pas fixe au cours du temps (du point de vue terrestre), le parcours de la lumière dans l'atmosphère est plus ou moins important avant d'arriver en un point donné. Pour quantifier la réduction de la puissance reçue due à l'absorption et à la diffusion par les particules en suspension, la quantité AM (« air mass » en anglais) a été définie. Elle représente l'épaisseur d'atmosphère que la lumière doit traverser avant d'arriver sur terre, divisée par la plus petite distance qu'elle parcourt sous incidence normale.

Pour faciliter la comparaison précise des caractéristiques des cellules solaires à différents endroits et heures de la journée, un spectre standard de densité de puissance a été choisi. Pour les mesures à la surface de la terre, le spectre AM 1,5G est généralement utilisé (cf **figure1.2 (a)**). Il tient compte des radiations directes et diffuses et correspond à une réduction de la puissance reçue de 18% par rapport au spectre AM 0 (utilisé pour les mesures dans l'espace). La valeur standard de la densité de puissance reçue à la surface de la Terre a été normalisée pour donner **1kW/m<sup>2</sup>**.

L'énergie reçue à la surface de la terre est donc considérable au regard des dépenses énergétiques mondiales actuelles. Par souci de comparaison, il est souvent mentionné que l'énergie reçue en une journée à la surface de la Terre est supérieure aux dépenses énergétiques mondiales en une année.



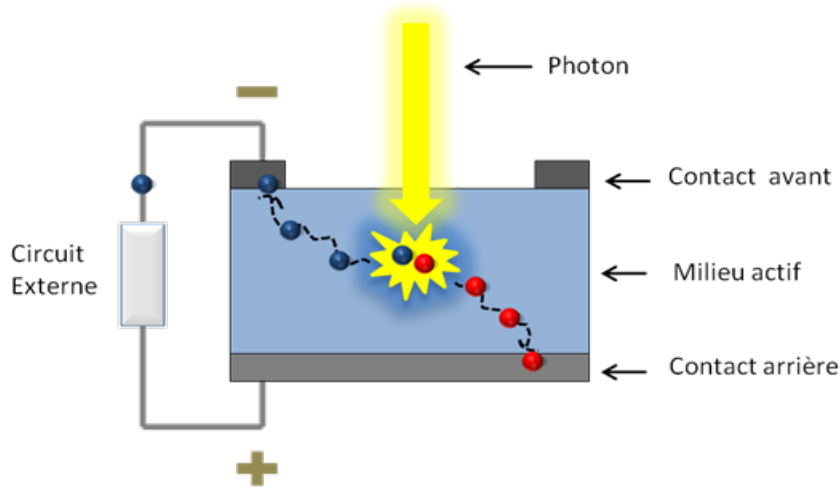
**Figure 1.2:** a. Spectres d'irradiance spectrale AM0, AM1,5G, AM1,5D (ne tient compte que des radiations diffuses). Les creux observés pour certaines longueurs d'onde s'expliquent par l'interaction des rayonnements avec les gaz de l'atmosphère b. Schéma montrant les phénomènes possibles d'interaction du rayonnement lors de sa traversée dans l'atmosphère. tiré de<sup>75</sup>.

### 1.1.2. Les dispositifs photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui convertit l'énergie lumineuse en électricité. La lumière entrant dans la cellule génère un courant et une tension pour créer de la puissance électrique. De manière générale, ce procédé nécessite un matériau semi-conducteur qui, par absorption d'un photon, permet la transition énergétique d'un électron entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur. Cet électron doit ensuite pouvoir diffuser au sein de la cellule sous l'effet d'un champ électrique, dissiper son énergie dans un circuit externe et revenir à la cellule.

Comme nous allons le voir par la suite, il existe plusieurs types de matériaux susceptibles d'être utilisés pour la conversion photovoltaïque. Ces matériaux sont le plus souvent des semi conducteurs dopés assemblés pour former une jonction *p-n* et sont pris entre deux contacts électriques. Les principales étapes de la conversion photovoltaïque sont alors (cf **figure 1.3**):

- L'absorption d'un photon par le matériau actif et la création d'une paire électron-trous faiblement ou fortement liée (exciton).
- La dissociation de paires électron-trous sous forme de charges libres.
- Le transport des charges dans le matériau jusqu'aux électrodes.
- La collection des charges par les électrodes.



**Figure 1.3** : Schéma d'une cellule solaire illustrant le principe de l'effet photovoltaïque. Un photon absorbé crée une paire électron-trou. Après dissociation, les charges diffusent vers leurs électrodes respectives avant d'y être collectées.

L'efficacité d'une cellule solaire, c'est à dire la puissance totale convertie en électricité sur la puissance lumineuse reçue, est la grandeur principale utilisée pour caractériser les performances des dispositifs. On peut écrire l'efficacité  $\eta$  totale d'une cellule comme étant le produit de l'efficacité des principaux processus au cours du temps:

$$\eta = \eta_a \eta_g \eta_t \eta_c \quad [1.1]$$

$\eta_a$  est l'efficacité d'absorption du matériau,  $\eta_g$  traduit l'efficacité des photons absorbés à créer une paire électron-trous dissociée.  $\eta_t$  et  $\eta_c$  sont respectivement les efficacités de transport et de collection des charges.

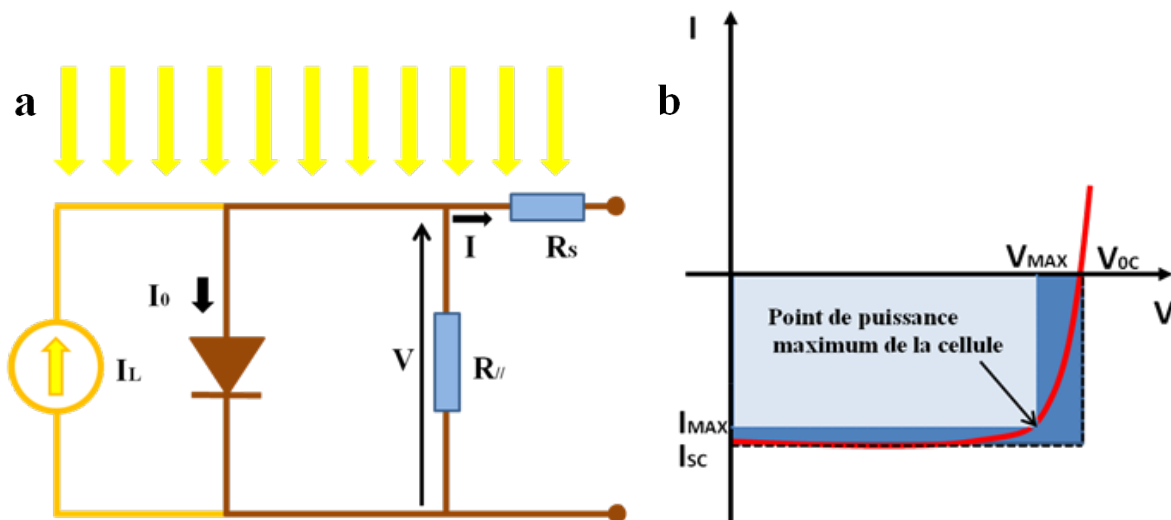
En pratique, les performances des cellules solaires sont évaluées à partir de leurs caractéristiques courant-tension  $I(V)$ . Le fonctionnement électrique de la cellule peut être compris à l'aide du schéma équivalent d'une diode alimentée par un générateur de photo-courant (cf **figure 1.4 (a)**). Le courant  $I$  produit par la cellule en fonction de la tension  $V$  appliquée à ses bornes est donné par l'équation :

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] - I_L \quad [1.2]$$

où  $I_0$  est le courant traversant la diode,  $I_L$  le photo-courant,  $q$  la valeur absolue de la charge électrique,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $n$  est un facteur qui caractérise le caractère non idéal de la diode.

La courbe  $I(V)$  obtenue lors de la mesure effectuée sur une cellule solaire donne accès à plusieurs grandeurs qui permettent de caractériser son efficacité (cf **figure 1.4 (b)**) :

- Le courant de court circuit  $I_{sc}$  qui est le courant qui traverse la cellule quand la tension à ses bornes est nulle. Pour s'affranchir de l'aire de la cellule, il est habituel d'utiliser la densité de courant  $J_{sc}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
- La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  qui est la tension maximale atteignable pour la cellule solaire, c'est-à-dire quand le courant qui la traverse est nul.
- Les valeurs  $I_{max}$  et  $V_{max}$  qui déterminent la puissance maximale atteignable par la cellule.
- Le facteur de forme ou « fill factor » **FF** en anglais. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximum de la cellule ( $I_{max} * V_{max}$ ) sur le produit ( $I_{sc} * V_{oc}$ ).



**Figure 1.4 :** a. Schéma électrique simplifié d'une cellule solaire : b. Courbe  $I(V)$  typique obtenue lors de la mesure des caractéristiques électriques d'une cellule solaire. Les paramètres  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $J_{max}$  et  $V_{max}$  sont utilisés pour calculer le rendement photovoltaïque de la cellule.

S'ajoutent à ces grandeurs la résistance parallèle  $R_{||}$  et la résistance série  $R_s$  du circuit équivalent.  $R_s$  traduit la résistance de contact entre les couches composant la cellule, et doit être la plus faible possible.  $R_{||}$  résulte des pertes dans le dispositif provenant d'imperfections dans les matériaux, des pièges à charges ou de recombinaisons d'excitons nuisibles aux performances du dispositif.

L'efficacité de la cellule définie plus haut peut être exprimée en fonction de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , **FF** et de la puissance fournie par la source lumineuse  $P_L$  :



$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_L} \quad [1.3]$$

L'extraction de ces paramètres doit permettre d'identifier en partie la contribution des différents processus à l'efficacité finale des dispositifs. Cependant, de nombreux outils de caractérisations sont nécessaires si l'on veut appréhender tous les phénomènes physiques qui interviennent dans les différentes étapes de la conversion.

Le défi posé par l'étude des cellules solaires est donc de tenter d'optimiser les différentes étapes de conversion photovoltaïque simultanément pour obtenir le meilleur rendement possible. Notons qu'un aspect important est aussi d'essayer de préserver les dispositifs de toutes formes de dégradation au cours du temps. Pour ces raisons, la recherche dans le domaine des cellules photovoltaïques est pluridisciplinaire et regroupe de nombreuses compétences scientifiques autour de la photonique, l'électronique, et la physico-chimie des matériaux.

### **1.1.3. Les générations de cellules photovoltaïques**

Les tout premiers dispositifs photovoltaïques sont apparus dans les années 1950. La conquête de l'espace des années 1960 a fortement motivé leur développement, qui évolue en parallèle à celui des transistors à base de silicium. Une cellule solaire est alors mille fois plus coûteuse à produire qu'aujourd'hui. C'est dans les années 1970, avec la crise pétrolière, que l'attention se tourne vers cette technologie, reconnue comme une potentielle alternative aux autres formes de production d'énergie. Dès lors, son développement industriel s'accélère et l'efficacité des cellules atteint 20%(en laboratoire) en 1985. Les progrès continuent les années suivantes avec l'émergence de nouveaux types de dispositifs dont le coût de production baisse considérablement. De nos jours, le photovoltaïque est reconnu non seulement comme un moyen indépendant et efficace de produire de l'énergie, mais offre aussi la possibilité de réduire les dommages environnementaux causés par les moyens habituels de production d'électricité. En 2014, ce secteur ne contribue cependant qu'à 0.5% de la production d'électricité mondiale, et à 2,2% de la part des énergies renouvelables.

Il est habituel aujourd'hui de distinguer trois générations de cellules:

➤ ***Les cellules de première génération***

A base de silicium, elles restent les plus efficaces et représentent 80% du marché des cellules photovoltaïques à usage résidentiel. On compte parmi elles :

- Les cellules à base de silicium monocristallin<sup>1</sup>, chères à produire mais aussi les plus efficaces ( $\eta \approx 25\%$ ). Elles sont le plus souvent utilisées sur des petites surfaces et sont peu fiables face à de brusques changements de température.
- Les cellules à base de silicium polycristallin<sup>2</sup>, moins chères à produire grâce à un procédé de croissance qui ne nécessite pas d'être très bien contrôlé. Elles sont cependant moins efficaces ( $\eta \approx 20,4\%$ ) et plus fragiles.
- Les cellules à base de silicium amorphe<sup>3</sup>, qui sont encore moins efficaces ( $\eta \approx 13,4\%$ ) mais utilise moins de matériau, grâce à un coefficient d'absorption plus élevé. Elles présentent l'avantage de pouvoir produire des panneaux souples et peuvent donc viser plusieurs applications industrielles différentes.

➤ ***Les cellules de seconde génération***

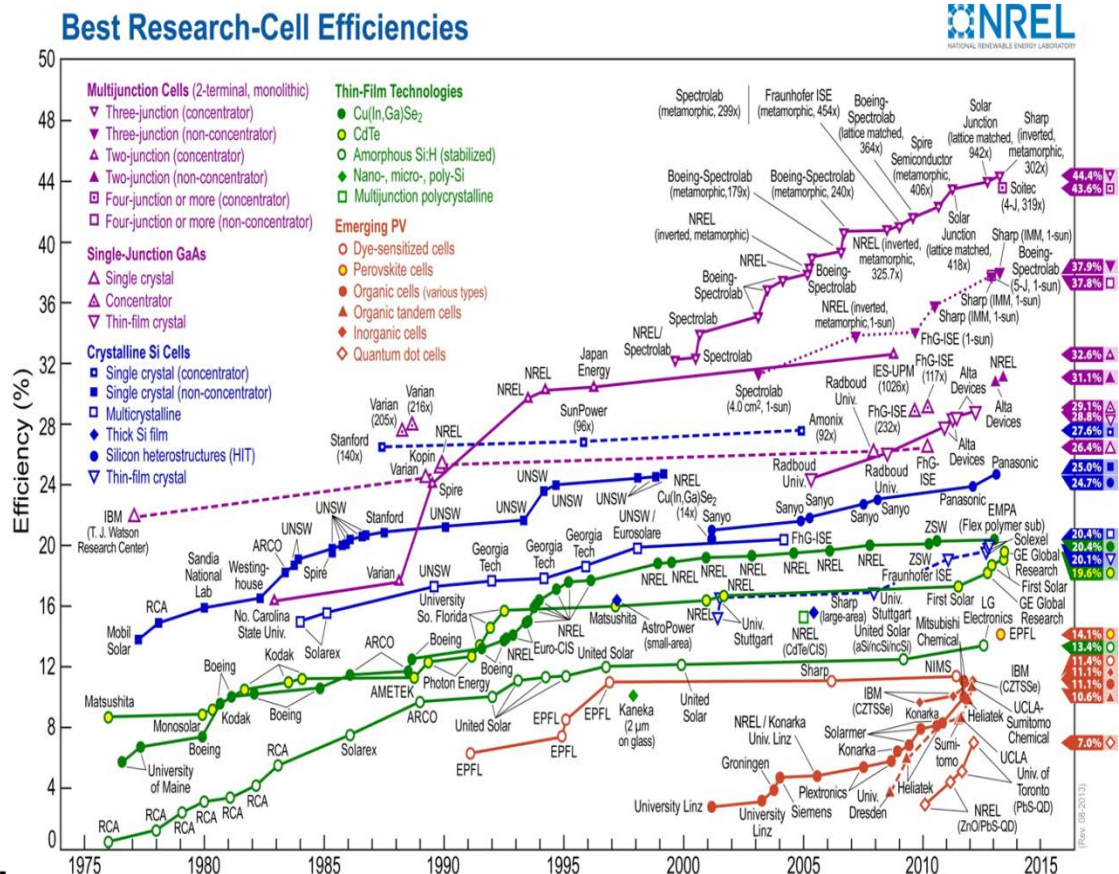
On les appelle aussi les cellules en couches minces<sup>4</sup> car l'épaisseur des couches a été réduite à quelques microns. Elles utilisent des semi-conducteurs autres que le silicium comme le tellure de cadmium<sup>5</sup> (CdTe,  $\eta \approx 19,6\%$ ) dont l'utilisation est controversée du fait de sa toxicité. Un autre type de cellule utilise un alliage de cuivre, indium, gallium et sélénium<sup>6</sup> (CIGS,  $\eta \approx 20,4\%$ ). L'utilisation de ces matériaux a permis une baisse considérable du coût de fabrication des panneaux photovoltaïques de deuxième génération qui occupent à l'heure actuelle 15% du marché.

➤ ***Les cellules de troisième génération***

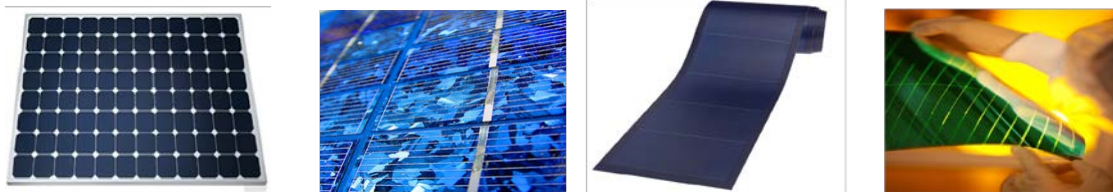
Elles utilisent quand à elles des matériaux de types très variés comme, des nanofils<sup>7</sup>, des encres<sup>8</sup>, des colorants organiques<sup>9</sup>, des petites molécules organiques<sup>10</sup> et polymères semi-conducteurs<sup>11</sup>. Les procédés de fabrication de certaines de ces cellules utilisent les techniques traditionnelles d'imprimerie, ce qui est d'un intérêt majeur pour une production industrielle rapide et peu coûteuse. De plus, de nombreuses applications nouvelles peuvent être envisagées grâce aux propriétés de souplesse et de transparence de ces matériaux. Même si la plupart de ces technologies n'en est encore qu'au stade de recherche en laboratoire, les progrès dans leur développement sont rapides et suscitent un intérêt grandissant.

Toutes ces technologies évoluent en parallèle depuis des dizaines d'années, comme le montre le graphe de la société NREL<sup>12</sup> donnant l'évolution en fonction des années des efficacités (en laboratoire) de tous les types de cellules (cf **figure 1.5(a)**). Il existe aujourd'hui des architectures très complexes qui permettent aux cellules d'approcher une efficacité proche de 50%. Ces cellules, à multi-jonctions et dotées de concentrateurs de lumière sont généralement utilisées pour les satellites où l'autonomie énergétique est indispensable.

**a**



**b**



**Figure 1.5:** **a.** Graphe de la société NREL montrant l'évolution de l'efficacité des cellules photovoltaïques produites en laboratoire depuis 1975. **b.** Panneaux photovoltaïques utilisant différents types de matériaux. De gauche à droite : Silicium monocristallin<sup>76</sup>, Silicium polycristallin<sup>77</sup>, Silicium amorphe<sup>76</sup>, Polymère semi-conducteur<sup>78</sup>.

## 1.2. La photonique pour le photovoltaïque

Nous avons vu que l'efficacité d'une cellule photovoltaïque dépendait de plusieurs processus physiques, le premier étant l'absorption des photons par le matériau semi-conducteur. Nous allons donc dans un premier temps poser la problématique de l'absorption dans une cellule solaire. Ensuite nous reviendrons sur les principes qui permettent le piégeage de la lumière dans un matériau absorbant.

### 1.2.1 L'absorption de la lumière dans une cellule solaire

En négligeant les phénomènes de réflexion souvent importants qui peuvent intervenir à l'entrée d'une cellule, un rayon lumineux d'intensité initiale  $I_0$  qui traverse un matériau absorbant d'épaisseur  $d$  est atténué selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad [1.4]$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau dans lequel intervient  $k$  son coefficient d'extinction (partie imaginaire de l'indice de réfraction) et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad [1.5]$$

Dans une cellule solaire, la valeur du coefficient d'absorption traduit la capacité du matériau à créer des paires électrons-trous. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite (ou gap), c'est-à-dire la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ( $E_G$ ). Seuls les photons dont l'énergie est comparable au gap du semi-conducteur vont être susceptibles de créer des paires électrons-trous ( $h\nu \sim E_G$ ). La région spectrale où le coefficient d'absorption est maximum dépend donc de la valeur du gap des matériaux. Les semi-conducteurs utilisés dans les cellules solaires ont généralement un gap qui coïncide au mieux avec le maximum d'émission du soleil ( $\sim 500\text{nm}$ ).

L'inverse du coefficient d'absorption, définit la profondeur de pénétration, c'est à dire la distance pour laquelle le rayonnement est atténué de  $1/e$  ( $\sim 36\%$ ). Cette grandeur nous renseigne donc sur l'épaisseur requise pour absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. La profondeur de pénétration a été tracée (cf **figure 1.6 (a)**) à titre d'exemple pour le

Silicium (Si) et le P3HT (poly (3-hexylthiophène)), polymère utilisé dans les cellules solaires organiques. Pour le silicium, on constate qu'afin d'absorber toute la lumière sur le spectre utile, plusieurs centaines de microns sont nécessaires. Le P3HT possède lui un coefficient d'absorption très élevé, ce qui est une caractéristique des polymères semi-conducteur, et quelques microns sont a priori nécessaires pour absorber toute la lumière.

➤ ***Problème de la longueur de diffusion des charges***

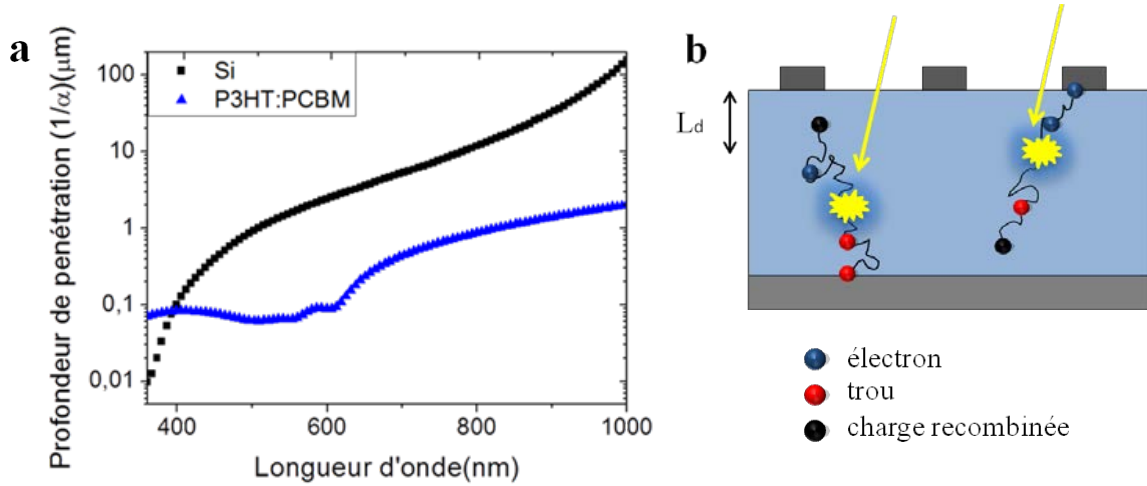
Une fois dissociées au sein du matériau actif, les charges vont devoir diffuser jusqu'aux électrodes afin d'y être collectées. Lors de leur parcours, les électrons, dans un état métastable, vont être susceptibles de se recombiner avec un trou selon un processus radiatif, Auger<sup>13</sup> ou Shockley-Read-Hall<sup>14,15</sup>. Aux porteurs de charges vont ainsi être associé un temps de vie ou une longueur de diffusion  $L_d$ , qui dépend du type de semi conducteur utilisé. Lorsque l'épaisseur des matériaux est plus grande que la longueur de diffusion des charges, la probabilité de recombinaison devient élevée, en particulier pour les paires électron-trou générées loin des électrodes (cf **figure 1.6 (b)**). L'augmentation de l'épaisseur peut donc permettre une efficacité d'absorption plus importante, mais pas une meilleure efficacité de collection des charges, ce qui limite par conséquent le rendement photovoltaïque.

Le problème se pose en particulier pour les semi-conducteurs tels que le silicium amorphe ou les polymères conjugués, dans lesquels la mobilité des charges est réduite. Dans le P3HT par exemple, la longueur de diffusion est limitée à une centaine de nanomètres et pour une couche d'un micron, les photons absorbés au-delà de  $\lambda=600$  nm ne vont pas contribuer au photocourant.

Dans le cas du silicium monocristallin, l'utilisation de couches épaisses (100-300 $\mu$ m pour les wafer de silicium) est a priori compatible avec les longueurs de diffusion des charges, qui sont de l'ordre de la centaine de microns. Cependant, maintenir une épaisseur de couche plus faible peut tout de même permettre de minimiser les phénomènes de recombinaisons afin d'augmenter  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$ . En particulier, il y a un réel intérêt à réduire les coûts de fabrication des cellules qui nécessitent des procédés de croissances du c-Si longs et énergivores.

Les raisons de réduire l'épaisseur des matériaux actifs sont à la fois technologiques et économiques. C'est pourquoi le rôle de la gestion de la lumière a pris une part importante dans la conception des architectures des cellules solaires depuis les années 1980. Tout l'enjeu

est alors de savoir comment augmenter l'absorption sans augmenter l'épaisseur physique des matériaux.



**Figure 1.6 : a.** Profondeur de pénétration en fonction de la longueur d'onde pour le silicium, et le P3HT. **b.** Représentation schématique de la diffusion des charges dans la couche active d'une cellule solaire. Lorsque l'épaisseur du matériau est plus grande que la longueur de diffusion des charges dissociées  $L_d$ , un électron a une forte probabilité de se recombiner avec un trou. L'efficacité de collection des charges n'est alors plus optimale.

### 1.2.2 Le piégeage de lumière dans les cellules solaires

Du point de vue de l'optique géométrique, maximiser l'absorption revient à allonger le chemin optique de la lumière, c'est-à-dire à augmenter la distance qu'un rayon lumineux parcourt dans le milieu absorbant. Alternativement, cela consiste à optimiser le temps de vie des photons dans le milieu. Le but est donc d'essayer de « piéger » la lumière pour augmenter sa probabilité d'être absorbée.

Revenons sur quelques lois de l'optique géométrique afin de comprendre les principes du piégeage de lumière. Considérons un rayon lumineux passant d'un milieu à un autre tel que schématisé sur la **figure 1.7 (a)**. Ce rayon est réfracté dans le milieu 2 suivant la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad [1.6]$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction des deux milieux.  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles d'incidence et de réfraction définis par rapport à la normale à l'interface entre les deux milieux. L'angle avec lequel le rayon entre dans le milieu 2 est donc :



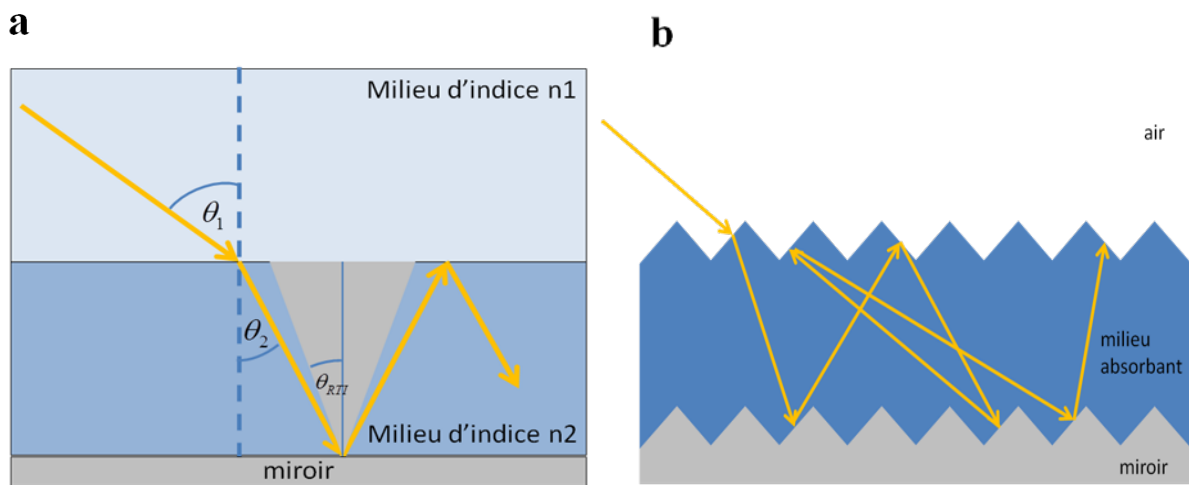
$$\theta_2 = \text{Arc sin} \left( \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \right) \quad [1.7]$$

Imaginons que ce rayon soit ensuite réfléchi par un miroir en dessous du milieu 2. Si l'indice du milieu 2 est supérieur à celui du milieu 1 ( $n_2 > n_1$ ), il existe un angle critique pour lequel le rayon est totalement réfléchi dans le milieu 2. L'angle critique pour la condition de réflexion totale interne (RTI) vaut alors :

$$\theta_{RTI} = \text{Arcsin} \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \quad [1.8]$$

Cet angle critique définit un « cône » angulaire à l'intérieur du matériau d'indice  $n_2$  (cf **figure 1.7 (a)**), et les rayons situés à l'extérieur ne peuvent s'échapper du milieu 2. Notons que  $\theta_{RTI}$  est d'autant plus petit que  $n_2$  est élevé. En utilisant ce principe, on comprend qu'il est possible de piéger la lumière en l'obligeant à faire plusieurs allers-retours dans le milieu absorbant d'une cellule solaire avant qu'elle s'en échappe. Avec une géométrie optimale, le chemin optique d'un rayon lumineux peut être considérablement allongé et permet de maintenir une faible épaisseur physique de matériau. Ce principe est illustré **Figure 1.7 (b)** : la combinaison de la structuration de la face avant et arrière de la cellule oblige le rayon lumineux à être réfléchi plusieurs fois par RTI.

La question qui émerge naturellement est : quel type de structuration de surface permet une efficacité de « piégeage » maximum et peut-elle être quantifiée ?



**Figure 1.7 :** **a.** Illustration de la loi de Snell-Descartes et du principe de réflexion totale interne lors du passage d'un rayon lumineux d'un matériau d'indice  $n_1$  à un matériau d'indice  $n_2$ . **b.** Schéma montrant la possibilité pour un rayon lumineux de faire plusieurs passages dans un milieu absorbant grâce à la réflexion par un miroir et à la RTI (le tracé ici n'est que schématique).

Les premiers travaux utilisant le principe décrit plus haut remontent à 1969 et sont utilisés par Albert et John pour augmenter la sensibilité de photo-détecteurs en silicium<sup>16</sup>. Sur les mêmes principes viennent ensuite les travaux de Redfield sur les cellules photovoltaïques<sup>17</sup>. Il montre qu'en piégeant la lumière, il est possible de passer d'une épaisseur de 250µm à 2,5µm de silicium en maintenant de bonnes performances photovoltaïques. Il faut alors attendre le milieu des années 1980 pour que les travaux sur les limites théoriques de piégeage de lumière dans les cellules solaire apparaissent.

### ➤ *La limite en $4n^2$*

C'est Eli Yablonovitch qui propose le premier une approche basée sur l'optique géométrique et la physique statistique pour calculer le gain d'absorption maximum en utilisant des surfaces texturées aléatoirement<sup>18,19</sup>. La démarche de Yablonovitch est de considérer une couche de matériau dont les faces sont des surfaces Lambertiennes, c'est-à-dire structurées de manière à diffuser la lumière de manière isotrope. Autrement dit, un rayon qui entre dans le matériau à une probabilité égale d'être réfracté dans toutes les directions possibles.

Pour retrouver le résultat de Yablonovitch nous présentons ici une approche basée sur l'optique géométrique pour calculer une expression du chemin optique maximum qu'un rayon lumineux peut parcourir dans une cellule avec une structuration Lambertienne. La démarche suivie pour les calculs est adaptée de S.Mokkapati *et al*<sup>20</sup>.

Considérons que la lumière diffusée par la surface Lambertienne a produit une intensité lumineuse par unité d'angle solide  $B$  à l'intérieur du matériau absorbant (*cf* **figure 1.8 (a)**). Dans chaque unité de surface du matériau, l'intensité lumineuse est  $B \cos \theta$  (par rapport à un rayon orienté à un angle  $\theta$ ). L'intensité lumineuse qui s'échappe du matériau est le rapport entre l'intensité  $I_e$  qui correspond aux rayons dont l'angle est plus petit que l'angle critique  $\theta_c$  et l'intensité totale  $I_t$  :

$$f = \frac{I_e}{I_t} = \frac{\int_0^{\theta_c} B \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} B \cos \theta \sin \theta d\theta} = \sin^2 \theta_c = \frac{1}{n^2} \quad [1.9]$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau.



En l'absence de surface Lambertienne, le parcours moyen d'un rayon lumineux dans un matériau d'épaisseur  $d$  provenant de l'air en incidence normale est  $d$ . Comme la surface diffuse les rayons lumineux à tous les angles  $\theta$  par rapport à la normale de la surface, leur parcours moyen en un seul passage dans le matériau est  $d/\cos \theta$ . En intégrant, sur tous les angles, le parcours moyen en un seul passage  $P_M$  de tous les rayons diffusés est donc :

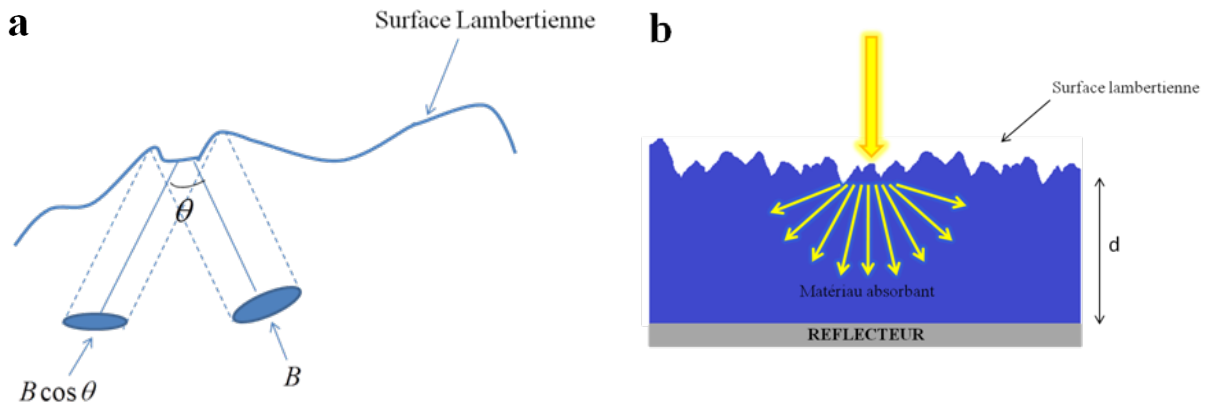
$$P_M = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d}{\cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta} = 2d \quad [1.10]$$

Ainsi, pour une cellule solaire structurée avec une surface avant Lambertienne et un réflecteur arrière de réflectivité  $R$ , le chemin optique moyen CO suivi par les rayons lumineux dans le matériau peut être calculé en utilisant [1.9] et [1.10]:

$$CO = 2d(1-R) + 4dfR + 6dR(1-f)(1-R) + 8df(1-f)R^2 + \dots = \frac{2d(1+R)}{1-R(1-f)} \quad [1.11]$$

Pour un réflecteur idéal ( $R=1$ ), le chemin optique moyen est donc  $4n^2 d$ . Ainsi l'allongement du chemin optique théorique maximum  $G$  pouvant être obtenu grâce à une surface Lambertienne dans une cellule solaire est :

$$G_{\text{Lambertien}} = 4n^2 \quad [1.12]$$



**Figure 1.8 :** **a.** Définition des grandeurs utilisées pour le calcul de la limite de l'allongement du chemin optique possible dans une cellule dont la face avant est une surface Lambertienne. **b.** Schéma de la cellule avec surface Lambertienne. Les rayons sont diffusés dans toutes les directions dans le milieu absorbant.

Cette limite, dite de Yablonovitch, Lambertienne, ou ergodique, montre l'avantage considérable que pourrait présenter l'utilisation de telles structures pour augmenter l'épaisseur optique des matériaux actifs. Pour le silicium par exemple, dont  $n \sim 3.5$ , le chemin optique peut être augmenté d'un facteur 50. Pour des matériaux de plus faibles indices, par exemple les polymères ( $n \sim 2$ ), le facteur est de 16, ce qui reste très élevé. La **figure 1.9 (a)** compare les épaisseurs requises de matériau (Si et GaAs) pour obtenir différentes valeurs de densités de courant de court circuit avec et sans structuration. Pour le silicium par exemple, l'épaisseur nécessaire pour avoir un  $J_{sc}$  de  $35\text{mA/cm}^2$  est théoriquement réduite de  $40\mu\text{m}$  à  $1\mu\text{m}$ .

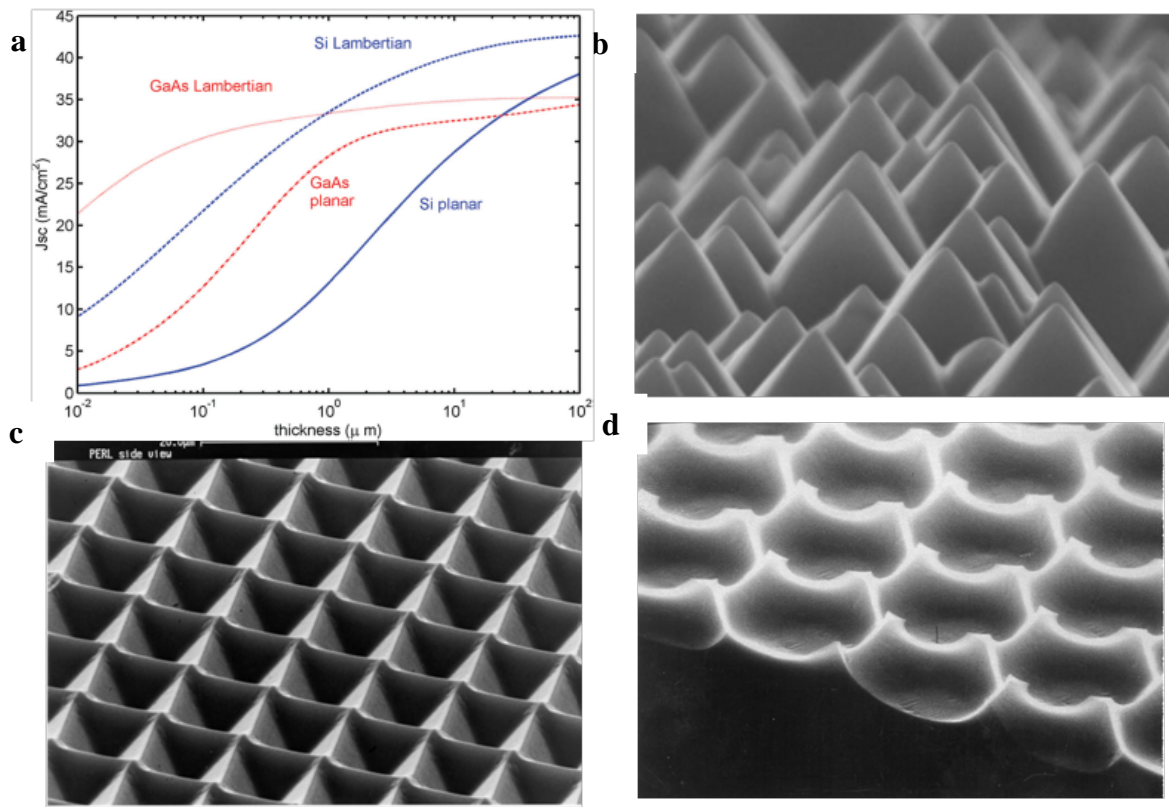
Si ces résultats sont très intéressants, ils s'appliquent tout de même dans des conditions assez restrictives :

- Comme vu plus haut, les rayons lumineux doivent être diffusés de manière isotrope, ce qui n'est pas toujours le cas si la surface considérée en pratique n'est pas Lambertienne.
- Le matériau doit être faiblement absorbant, ce qui n'est généralement vrai que pour les photons d'énergie bien inférieure au gap du semi-conducteur considéré (généralement pour les photons dans l'infrarouge).
- L'épaisseur de la couche absorbante doit être bien supérieure à la longueur d'onde de la lumière pour s'affranchir de tout phénomène ondulatoire. Pour des épaisseurs de quelques dizaines de microns cette condition est satisfaite. Ce n'est pas le cas pour des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres (épaisseurs typiques utilisés pour les cellules de troisième génération).

Notons de plus que dans un système réel, il faut prendre en compte l'absorption parasite de l'électrode face arrière et des autres couches qui peuvent composer la cellule. Il est aussi important de considérer l'effet des recombinaisons de surface qui devient de plus en plus important à mesure que l'épaisseur de la couche active est réduite<sup>20</sup>.

Deckman et al <sup>21</sup>, proposent la première démonstration expérimentale de telles structures appliquée à une cellule en couche mince utilisant du silicium amorphe ( $0,75\mu\text{m}$ ). Grâce à une méthode de lithographie « naturelle » non explicitée, ils parviennent à structurer l'électrode face arrière sous forme de micro-piliers disposés de manière aléatoire, qui s'apparente à une surface Lambertienne. Ils montrent qu'une nette augmentation de l'absorption dans le lointain infrarouge permet d'améliorer les performances de leur cellule, ce qui se traduit par un gain

de  $3\text{mA/cm}^2$  du courant de court circuit par rapport à une cellule non structurée. Le gain expérimental obtenu pour leur configuration se rapproche de la limite théorique prévue en  $4n^2$ . M.Green et *al* montrent que la limite peut être réécrite  $4n^2/\sin^2\theta$ , où  $\theta$  est l'angle auquel on illumine la cellule, dans le cas où l'on utilise de la lumière collimatée<sup>22</sup>. Ils proposent dans les années qui suivent plusieurs concepts utilisant des structures périodiques en forme de pyramides<sup>23</sup> ou pyramides inversées<sup>24</sup> permettant de surpasser les performances des structururations aléatoires. Zhao et *al* utilisent plus tard des structururations en forme de nid d'abeille pour augmenter l'efficacité de cellules en silicium monocristallin et polycristallin<sup>25</sup>(qui passe de 18.6% à 19.6%). De nos jours, la majorité des cellules en silicium produites pour l'industrie utilisent des texturations de surfaces aléatoires ou périodiques (*cf* **figure 1.9 (b,c,d)**) pour réduire la réflexion à l'entrée et piéger la lumière.



**Figure 1.9 :** **a.** Graphe montrant les courants de court circuit atteignables dans les cellule Si et GaAs en fonction de l'épaisseur de la couche active, avec et sans structuration Lambertienne<sup>19</sup> **b** Cliché de Microscopie Electronique à balayage(MEB) d'une surface de silicium structurée sous forme de pyramides. **c.** Cliché MEB d'une surface de silicium structurée sous forme de Pyramides inversées<sup>23</sup> **d.** Cliché MEB d'une surface de silicium structurée en « nid d'abeille<sup>79</sup> ».

### 1.2.3 Le régime nano-photonique

L'apparition des nouveaux types d'architectures de cellules de deuxième et troisième génération s'accompagne d'une réduction considérable des épaisseurs des matériaux actifs utilisés. Pour la majorité des dispositifs, l'épaisseur des couches actives n'excède généralement pas 500 nm. A cette échelle, les effets ondulatoires négligés dans les calculs de la limite Lambertienne deviennent importants et une théorie basée sur l'optique géométrique ne suffit pas.

Il faut alors raisonner en termes de densité de modes optiques. Si pour les matériaux dont l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde, celle-ci est continue, ce n'est pas le cas dans le régime nano-photonique. La couche active peut être vue comme un guide d'onde qui ne soutient qu'un nombre discret de modes optiques. Plus leur nombre est élevé, plus l'énergie optique dans le matériau, et par conséquent l'absorption, est élevée.

Sheng *et al*<sup>26</sup> ont montré dès 1983 que la densité d'états optique  $\rho(\omega)$  d'un matériau actif pouvait être modifiée par l'intermédiaire d'un substrat réflecteur structuré sous forme de réseau hexagonal. Pour des paramètres géométriques de structure bien choisis, la densité d'états optiques du réseau peut être transférée au matériau actif, ce qui permet de surpasser la limite en  $4n^2$ .

Callahan *et Al*<sup>27</sup> ont identifié la densité locale d'états photoniques, où « local density of optical states » (LDOS)  $\rho(r, \omega)$  comme étant la grandeur importante à prendre en compte dans le régime nano-photonique. En effet ils considèrent que la densité d'énergie électromagnétique dans un matériau peut s'écrire:

$$U(\omega) = \rho(r, \omega) \langle v \rangle \hbar \omega \quad [1.14]$$

où  $\hbar \omega$  est l'énergie d'un photon,  $\langle v \rangle$  un nombre d'occupation modal qui traduit la capacité d'une structure à peupler un maximum d'états photoniques. La limite en  $4n^2$  peut alors être dépassée si une couche de matériau structurée possède une LDOS supérieure à celle d'une couche non structurée. Un exemple de preuve de concept est une couche de semi-conducteur organique de 10 nm d'épaisseur, entourée par deux couches structurées aléatoirement à fort indice de réfraction (*cf* **figure 1.10 (a)**). Un calcul analytique montre qu'un fort gain d'absorption peut être obtenu sur une large partie du spectre. Les auteurs ont notamment

montré que les cristaux photoniques et les structures plasmoniques étaient de bons candidats à l'obtention d'une LDOS élevée.

Yu et al <sup>28,29</sup>, dans une approche plus générale, utilisent un formalisme se basant sur la théorie des modes couplés pour déterminer les limites d'absorption dans différents régimes photoniques. Dans leur approche, ils considèrent une couche absorbante d'épaisseur  $d$  qui possède un nombre de modes résonant  $M$ . Une limite d'absorption peut alors être calculée en sommant sur la contribution de chaque résonance présente dans le spectre d'absorption suite au couplage à ces modes :

$$A = \frac{\sum \sigma_{\max}}{\Delta\omega} \frac{2\pi\gamma_i}{\Delta\omega} \frac{M}{N} \quad [1.15]$$

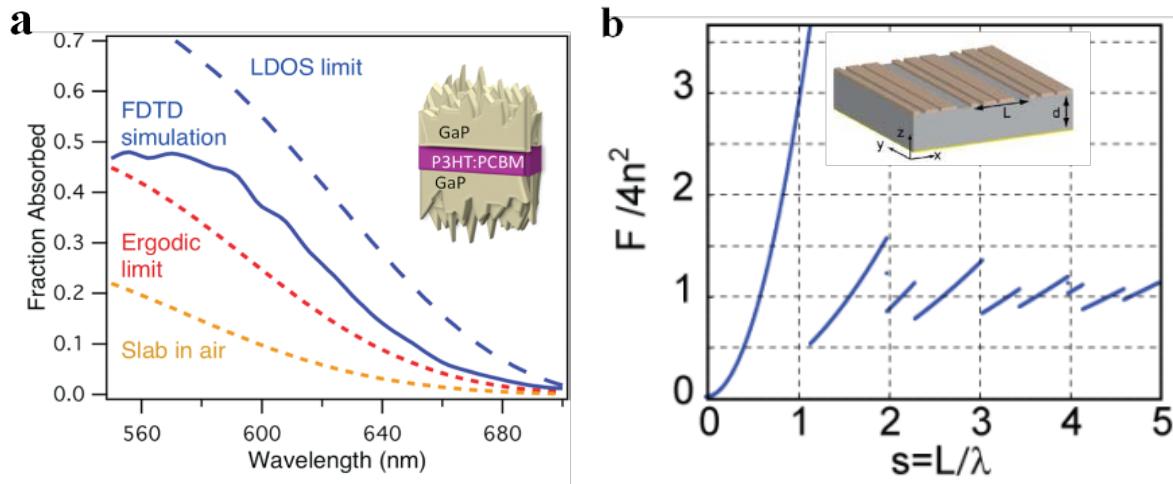
où  $\sigma_{\max}$  est la contribution d'une résonance à l'absorption totale,  $\gamma_i$  est un taux de perte du à l'absorption du matériau et  $N$  est le nombre de « canaux » par l'intermédiaire duquel les modes sont couplés par les ondes de l'espace libre dans une bande de fréquence  $\Delta\omega$ . En comparant à l'absorption pouvant être obtenue dans la couche en un seul passage de la lumière, une expression du gain d'absorption  $F$  peut être obtenue :

$$F = \frac{A}{\alpha d} = \frac{2\pi\gamma_i}{\alpha d \Delta\omega} \frac{M}{N} \quad [1.16]$$

où  $\alpha = \gamma_i/c$  est le coefficient d'absorption du matériau ( $c$  est la célérité de la lumière dans le vide). Le résultat montre là aussi que le paramètre important à considérer est la densité de modes optiques du matériau absorbant, représenté par le nombre de  $M$  de résonances dans l'expression [1.16]. En appliquant leur théorie à une couche de matériau absorbant possédant un miroir en face arrière et surmonté d'un réseau de diffraction, les auteurs distinguent plusieurs régimes :

- Lorsque l'épaisseur du matériau est largement supérieure à la longueur d'onde incidente ( $d \gg \lambda$ ), la limite peut être dépassée lorsque la longueur  $L$  du réseau est proche de  $\lambda$  (cf **figure 1.10(b)**). Plus l'on augmente la période, plus l'on se retrouve dans la configuration de structurations désordonnées (Lambertiennes), et l'on retrouve la limite en  $4n^2$ .
- Lorsque l'épaisseur du matériau est de l'ordre de la longueur d'onde incidente ( $d \approx \lambda$ ), on obtient le même comportement, mais  $F$  dépend très fortement de l'angle d'incidence.

- Lorsque l'épaisseur du matériau est inférieure à la longueur d'onde incidente ( $d < \lambda$ ), indépendamment de la période du réseau, le paramètre clef est le confinement du champ électrique au sein du matériau actif. La limite peut alors être largement dépassée dans une configuration où la couche absorbante est entourée de part et d'autre de deux couches à fort indice de réfraction, ce qui est en accord avec les résultats de Callahan *et al.*



**Figure 1.10 :** **a.** Spectre d'absorption d'une couche de semi-conducteur organique de 10nm entourée de part et d'autre d'une couche structurée de GaP<sup>27</sup>. Dans cette configuration la limite en  $4n^2$  (ici notée ergodique) peut être dépassée sur un grand intervalle de longueurs d'ondes **b.** Gain d'absorption apporté à une couche de matériau absorbant entouré d'une part d'un miroir et d'autre part d'un réseau de diffraction, par Yu *et al.*<sup>29</sup>. Lorsque la période du réseau est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente, la limite Lambertienne peut être dépassée.

### ➤ perspectives

Si ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives, et sont fondamentaux pour la compréhension du piégeage de la lumière, il faut garder à l'esprit qu'ils ne peuvent s'appliquer que dans des conditions encore une fois assez restrictives : confinement extrême de la lumière, matériaux actifs d'épaisseurs très faibles, structures parfaitement diffusantes et transparentes. Les limites ainsi calculées dans ces travaux théoriques seront difficilement atteignables si l'on considère des architectures de cellules fonctionnelles.

### 1.3 Principaux concepts nano-photoniques pour les cellules solaires

A la fin des années 2000, le couplage de la lumière dans les cellules solaires est devenu un domaine de recherche à part entière. En témoigne le nombre de publications répertoriées sur le site internet SCOPUS en effectuant la recherche par mots clefs « light trapping solar cells »: 27 publications en 2008 et 375 en 2013. Nous allons donner dans cette partie une vue d'ensemble des principaux concepts étudiés à l'heure actuelle pour favoriser l'absorption dans les cellules solaires de dernière génération.

#### 1.3.1 L'effet plasmon de surface

On parle de plasmon de surface pour décrire l'excitation cohérente des électrons à l'interface de deux matériaux de permittivité de signes différents. Ces excitations s'observent généralement à l'interface entre un matériau diélectrique et un métal et peuvent être excités par des photons incidents dans certaines conditions. L'intérêt des plasmons de surface est qu'ils s'accompagnent d'un fort confinement du champ électrique, et donc de l'énergie électromagnétique, à l'interface où ils existent. On en distingue deux types:

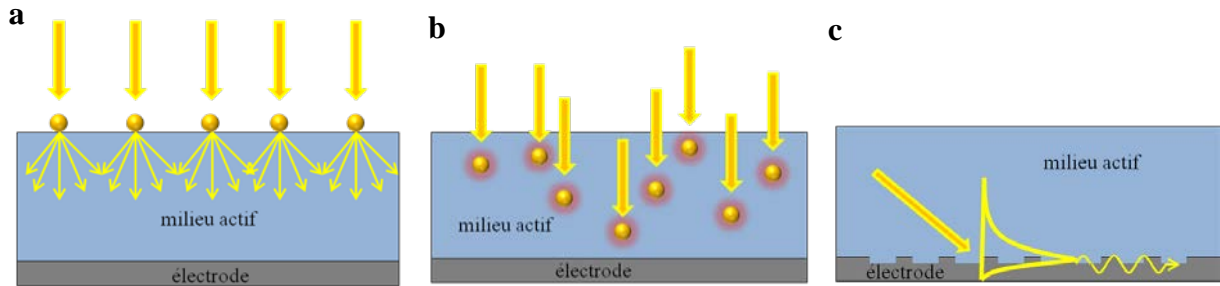
- Les plasmons polaritons de surface (PPS) qui sont des ondes de surfaces qui se propagent le long de l'interface entre les deux milieux. L'intensité du champ électrique décroît exponentiellement de part et d'autre de l'interface. Les PPS sont généralement excités par l'intermédiaire d'une surface périodiquement structurée.
- Les plasmons de surface localisés (PSL) sont des excitations fortement localisées à la surface de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres. Ces nanoparticules agissent alors comme des nano antennes qui confinent spatialement le champ électrique autour d'elles à des échelles bien inférieures à la longueur d'onde d'excitation.

En utilisant ces effets il est possible, pour des géométries bien choisies, de tenter d'optimiser la répartition du champ électrique dans les zones photo-actives des cellules photovoltaïques. L'utilisation de structures plasmoniques offre alors au moins trois possibilités de réduire l'épaisseur des couches actives de cellules en maintenant leur épaisseur optique :

- Il est possible d'utiliser des nanoparticules métalliques comme des centres diffuseurs à l'entrée des cellules pour augmenter le chemin optique de la lumière dans la couche active (l'équivalent nanophotonique des structures de Yablonivitch) (**figure 1.11 (a)**).



- En localisant les nanoparticules dans la couche active ou autour, il est possible de coupler des modes PSL pour augmenter sa section efficace d'absorption grâce à l'effet de nano antenne (**figure 1.11 (b)**).
- En structurant par exemple l'électrode métallique en face arrière de la cellule, la lumière peut se coupler à des modes PPS à l'interface avec la couche active et donc être guidée pour augmenter son parcours moyen (**Figure 1.11 (c)**).



**Figure 1.11 :** Schémas illustrant l'utilisation possible de structures plasmoniques pour améliorer l'absorption dans une cellule solaire. **a.** Diffusion résonante de la lumière par les nanoparticules. **b.** Confinement du champ électrique autour des nanoparticules. **c.** Couplage à un plasmon de surface par l'intermédiaire d'une surface structurée métallique.

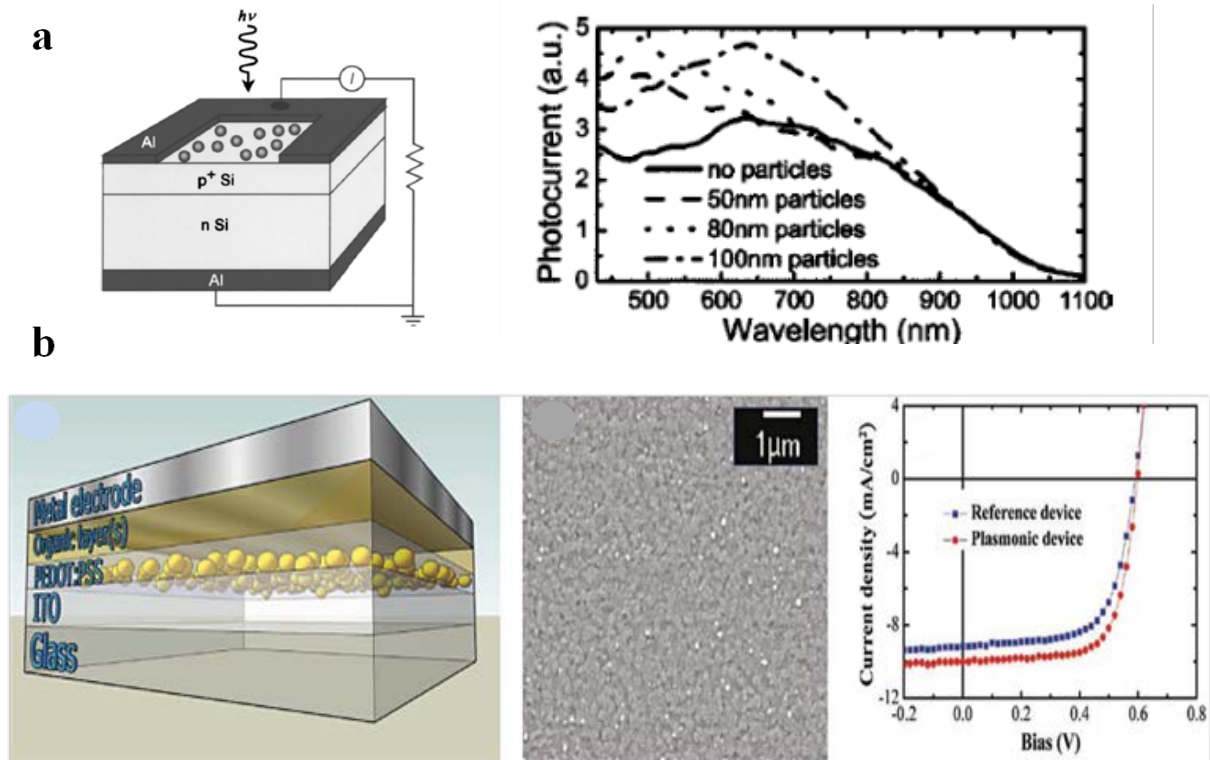
L'utilisation de nanoparticules plasmoniques pour diffuser la lumière de façon résonante à d'abord été étudiée par Stuart et Hall <sup>30</sup> pour des photo-détecteurs à base de silicium. Ils observent une nette amélioration du photo-courant dans l'infrarouge dans leur dispositif. Les applications sur le couplage dans les cellules solaires viennent plus tard avec des travaux sur les cellules en silicium monocristallin<sup>30</sup>, Silicium amorphe <sup>31,32</sup> et cellules à base de GaAs<sup>33</sup> où les auteurs observent à chaque fois une amélioration de la densité de courant. Un exemple est donné **figure 1.12 (a)**. Les nanoparticules d'argent utilisées en face avant permettent une nette amélioration du photo-courant sur une plage spectrale différente selon leur diamètre.

L'insertion de nanoparticules au sein même des dispositifs est un concept attrayant puisque l'effet d'antenne associé aux plasmons localisés de surface permet de confiner le champ électrique dans la zone où sont placées les nanoparticules. On peut ainsi favoriser l'absorption des photons et donc la génération de paires électron-trou dans une région proche de l'interface entre la couche photo-active et les électrodes. Le concept est particulièrement bien adapté au cas des cellules solaire organiques dans lesquelles ces pertes sont élevées. De plus leurs méthodes de fabrication sont compatibles avec l'insertion facile de nanoparticules dans ses couches. Des gains d'efficacité ont effectivement été observés grâce à l'insertion de très



petites nanoparticules (~5 nm) dans une cellule solaire organique tandem<sup>34</sup>. Les auteurs notent cependant que les particules peuvent également agir comme des centres de recombinaison pour les charges. Une stratégie est alors de placer les particules autour de la couche active pour s'affranchir du problème. En introduisant les particules dans les couches intermédiaires des cellules solaires organiques plusieurs équipes améliorent leur rendement de conversion<sup>35-37</sup>. Un exemple est donné **figure 1.12 (b)**, où des nanoparticules sont insérées dans une couche d'interface en PEDOT : PSS. La densité de courant est ainsi augmentée grâce à une meilleure absorption de la lumière dans la couche active. H Choi *et al* ont notamment pu faire passer le rendement de cellules solaires organiques de 7.53% à 8.31%, grâce à l'insertion de particules plasmoniques de type « framboise » (quantum dot en carbone entouré d'argent), dans une couche d'interface<sup>38</sup>. Pour les matériaux inorganiques, des améliorations ont aussi été apportées du côté des cellules Graetzel<sup>39</sup>, des hétérostructures CdTe/Si<sup>40</sup> et des cellules à base de silicium<sup>41</sup>.

La structuration périodique des électrodes en face arrière des cellules à aussi été étudiée expérimentalement. K. Tvingstedt et Al<sup>42</sup>, en structurant leur électrode métallique en dent de scie, montrent une amélioration des performances de leur cellule solaire organique. Ils attribuent ce gain au couplage de modes PPS à l'interface entre l'électrode et la couche active. De nombreuses études numériques montrent que l'utilisation de structures métalliques permettent de coupler des modes PPS et prévoient des gains théoriques d'absorption élevés<sup>43,44</sup>. Cependant les PPS sont sujets à de fortes pertes par absorption dans les métaux.



**Figure 1.12:** **a** : utilisation de nanoparticules métalliques diffusantes pour coupler la lumière dans une cellule à base de silicium<sup>37</sup>. Les photo-courants mesurés avec nanoparticules sont supérieurs à ceux mesurés sans nanoparticules sur une grande partie du spectre. **b**. Cellule solaire organique dans laquelle sont incorporées des nanoparticules métalliques. La densité de courant avec nanoparticules<sup>30</sup> est supérieure, ce qui indique que l'efficacité d'absorption est augmentée.

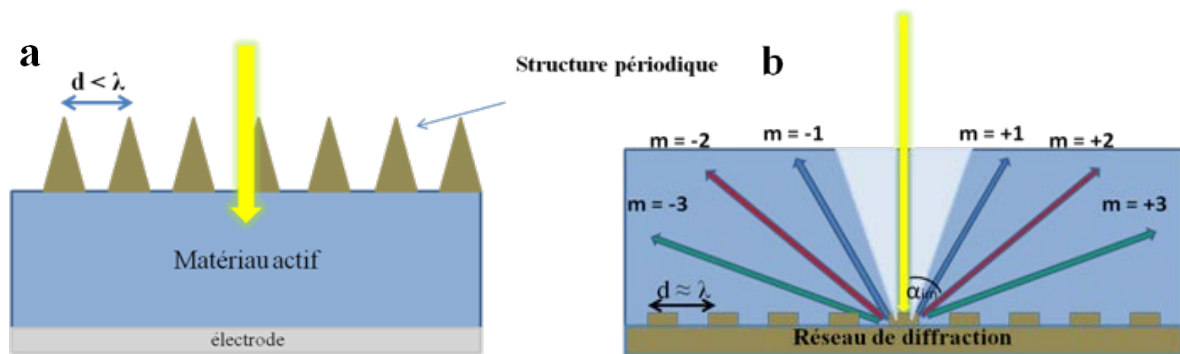
Les structures plasmoniques sont a priori de très bonnes candidates au piégeage de lumière efficace dans le régime nano-photonique, en particulier grâce à la possibilité de confinement extrême de l'énergie optique. Elles peuvent de plus s'intégrer facilement dans les architectures de cellules, en particulier celles fabriquées par voie liquide (cellules solaires organiques, Graetzel, pérovskite), et peuvent être élaborées à bas coût.

Cependant, la nature métallique et la taille des objets mis en jeu en font des structures difficiles à étudier théoriquement et numériquement, et il est assez difficile de faire le lien entre les prédictions théoriques sur les gains d'absorption et la réponse optique réelle des cellules intégrant des structures plasmoniques. Il faut de plus prendre en compte les perturbations importantes qu'elles peuvent apporter au fonctionnement électrique de la cellule.

### 1.3.2 Les réseaux de diffraction/ couches antireflet

Un autre concept largement utilisé est celui des réseaux de diffraction, pour coupler la lumière dans la cellule et allonger le chemin optique des rayons lumineux dans le matériau absorbant.

Les réseaux de diffraction peuvent être utilisés comme couches antireflet à l'entrée des cellules lorsque le pas du réseau est bien inférieur à la longueur d'onde considérée (cf **figure 13 (a)**). Ils agissent ainsi comme des matériaux homogènes dont l'indice de réfraction effectif varie graduellement pour coupler efficacement la lumière dans le semi conducteur. Parmi les exemples notables<sup>45,46</sup>, un réseau de nano-cônes a été utilisé pour des cellules à base de silicium d'épaisseur de 2  $\mu\text{m}$  pour réduire la réflexion(cf **figure 14 (a)**) et une augmentation de 25% de l'efficacité a été démontrée<sup>47</sup>. Un réseau de « dômes »<sup>48</sup> a permis de réduire la réflexion à moins de 3% sur tout le spectre utile d'une cellule en silicium. Une structure en forme d'œil de mite « moth-eye » a aussi été utilisée pour augmenter sensiblement l'efficacité d'une cellule solaire organique<sup>49</sup>.

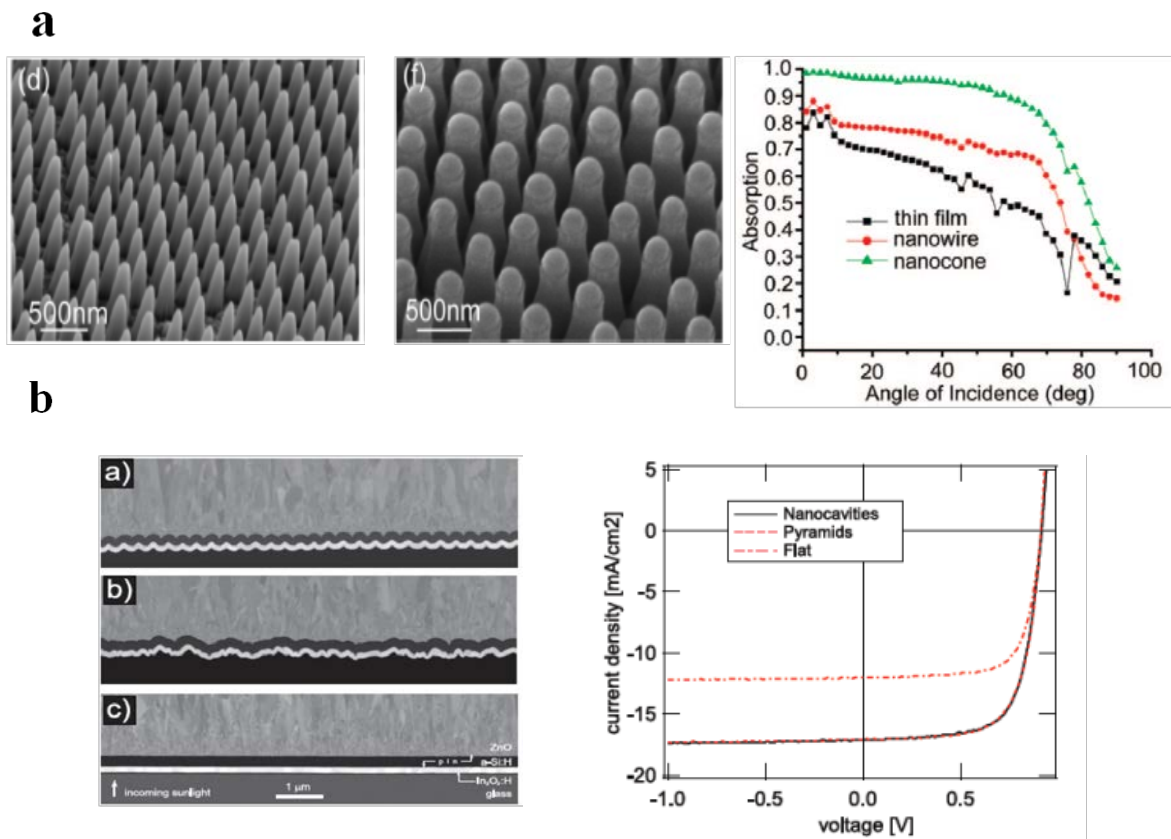


**Figure 1.13 :** Schémas illustrant l'utilisation possible de réseaux pour améliorer l'absorption dans une cellule solaire. **a.** Les réseaux dont la période est petite devant la longueur d'onde ( $d < \lambda$ ) peuvent être utilisés comme couches anti réfléchies à l'entrée des cellules. **b.** Les réseaux dont la période est proche ou supérieure à la longueur d'onde incidente ( $d \geq \lambda$ ), peuvent permettre de diffracter la lumière. Les ordres diffractés peuvent ensuite subir une RTI dans le matériau absorbant.

Les réseaux de diffraction dont la période est supérieure à la longueur d'onde incidente sont utilisés pour coupler la lumière à des ordres diffractés dont l'angle de propagation est supérieur à l'angle de réfraction totale interne du semi-conducteur (cf **figure 1.13 (b)**).

Ces derniers ont été étudiés dès 1983 avec Sheng *et al*<sup>26</sup> qui montrent par une étude numérique que les performances d'une cellule en Si de 500  $\mu\text{m}$  peuvent être améliorées en structurant l'électrode métallique sous forme de réseau 1D. T.K Chong *et al*<sup>50</sup> ont étudié numériquement plusieurs types de structures afin d'essayer de déterminer des géométries

optimales pour des réseaux de diffraction à base de  $\text{TiO}_2$ . Ces géométries incluent des piliers rectangulaires ou carrés, des pyramides rectangulaires ou carrées, des réseaux en formes de damiers ou des grilles. Ils montrent que les réseaux en forme de pyramides avec des paramètres optimisés appliqués en face avant et arrière d'une cellule en silicium de  $3\mu\text{m}$  apportent les meilleurs gains d'absorption. Des gains d'efficacité de 3% ont été démontrés expérimentalement par Battaglia *et al* pour une cellule silicium d'épaisseur de  $250\text{nm}$  fabriquée sur un substrat structuré en nano cavités aléatoires ou périodiques<sup>51</sup>(cf **figure 1.14**(b)). S.Na *et Al* améliorent les performances de leur cellules solaires organiques en structurant la couche active et l'électrode face arrière sous forme d'un réseau de « plots »<sup>52</sup>. L'intérêt se porte aussi aujourd'hui sur les réseaux asymétriques<sup>53</sup>, pseudopériodiques ou les structures aléatoires<sup>54,55</sup> dont les performances pourraient surpasser celles des réseaux périodiques.



**Figure 1.14 :** **a.** Clichés MEB de réseaux en forme de nano-cône et nano-fils utilisés comme couches anti-réfléctives dans les cellules  $\text{Si}$ <sup>47</sup>. Les spectres d'absorption montrent que l'utilisation de nano-cônes permet réduire efficacement la réflexion à l'entrée pour tous les angles d'incidence. **b.** Clichés MEB de cellules  $\text{Si}$  structurées sous forme de nano-cavités<sup>51</sup> aléatoires(b) et de pyramides(a). Les densités de courants sont largement augmentées par rapport à une cellule non structurée.

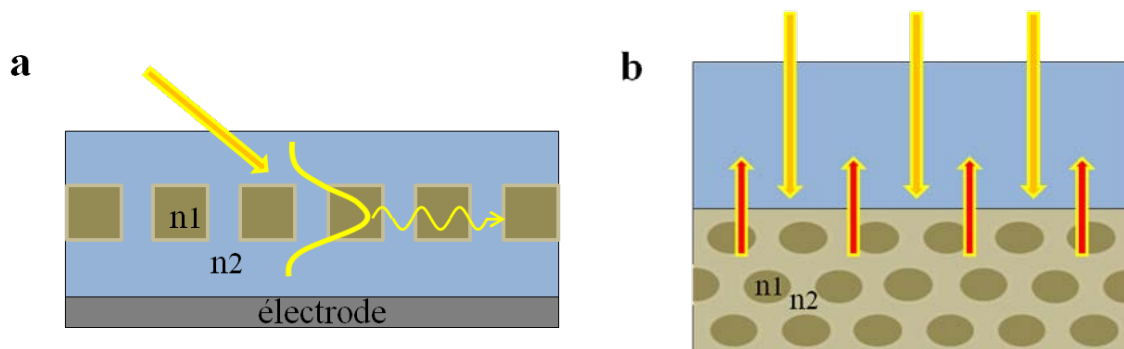
Les réseaux de diffraction/couches antireflet, ont fait leurs preuves en tant que structures efficaces permettant de coupler efficacement la lumière dans les cellules solaires, en

particulier celles à base silicium. La réponse optique des cellules intégrant des réseaux de diffraction, est plus facilement modélisable numériquement, car les matériaux structurés sont souvent des diélectriques. C'est en revanche la fabrication expérimentale de cellules nanostructurées qui constitue un vrai défi, car les procédés de mise en forme nécessitent souvent des techniques de lithographie longues et onéreuses, et qui ne s'adaptent pas à tous les types de matériaux.

### 1.3.3 Les cristaux photoniques

On parle de cristal photonique pour décrire un matériau (généralement diélectrique) dont la permittivité (ou l'indice de réfraction) est modulée périodiquement à l'échelle de la longueur d'onde d'intérêt, ceci dans une, deux ou trois dimensions de l'espace. Ces matériaux sont les analogues, pour l'optique, des semi-conducteurs pour l'électronique. Ce qui a fait leur intérêt premier, est que lorsque ce matériau a un contraste d'indices suffisamment élevé, il apparaît une bande interdite photonique. Ainsi pour une bande de fréquence/longueur d'onde donnée, la propagation dans une ou plusieurs directions de l'espace n'est plus permise. Cette propriété a par exemple été utilisée dans les lasers à semi-conducteurs pour contrôler l'émission spontanée des matériaux actifs<sup>56,57</sup> ou dans les fibres optiques pour le guidage de la lumière<sup>58,59</sup>.

Ce qui les rend aussi intéressant est qu'ils permettent théoriquement le contrôle de la propagation de la lumière. En effet, dans certaines conditions, il est possible de coupler la lumière incidente à des modes guidés (cf **figure 1.15 (a)**) qui se propagent dans le plan de périodicité du cristal.

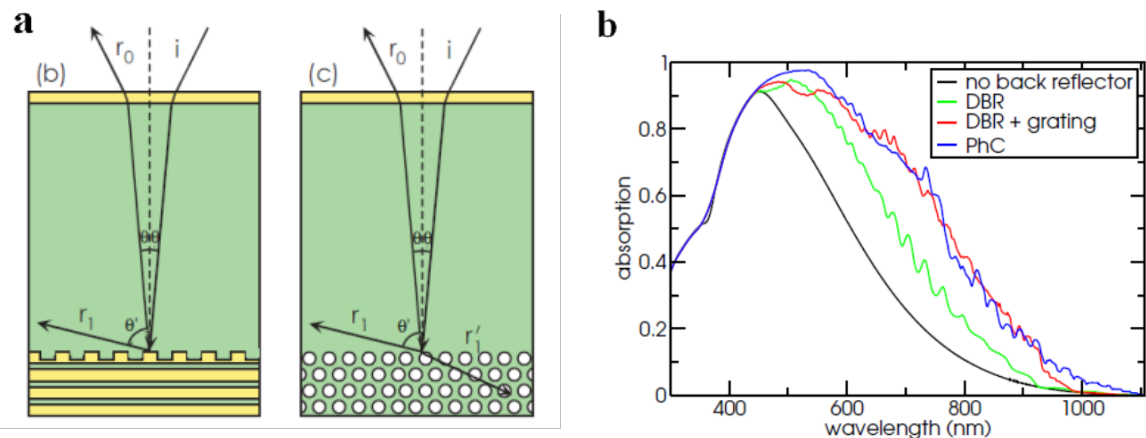


**Figure 1.15 :** Schémas illustrant l'utilisation possible des cristaux photoniques pour améliorer l'absorption dans une cellule solaire. **a.** Un cristal photonique peut être directement formé au sein du matériau actif. **b.** Il peut être utilisé comme miroir en face arrière de la cellule. Une partie de la lumière incidente est réfléchie lorsque son énergie est égale à celle de la bande interdite.

Les propriétés des cristaux photoniques peuvent donc permettre d'envisager deux stratégies principales pour l'amélioration de l'absorption dans les cellules solaires :

- Il est possible d'utiliser les propriétés des bandes interdites des cristaux photoniques pour les utiliser comme des miroirs afin d'empêcher la lumière de s'échapper des cellules (*cf* **figure 1.15 (b)**).

En 2007 P.Bermel et al étudient numériquement plusieurs architectures intégrant des cristaux photoniques<sup>60</sup>. En utilisant un miroir de Bragg, i.e. une alternance de deux couches d'indices optiques différents, ils montrent par exemple qu'il est possible de substituer l'électrode métallique par le cristal photonique 1D, dont la bande interdite photonique permet de réfléchir efficacement la lumière. Ils ont aussi montré que l'utilisation d'un cristal photonique 2D (*cf* **figure 1.16 (a)**) permet d'exploiter des effets de réflexion par gap photonique (aux longueurs d'ondes correspondant au gap) et des effets de diffraction (aux autres longueurs d'ondes), ce qui permet d'obtenir un réflecteur efficace sur une large plage spectrale. Cela permet en particulier d'obtenir un gain d'absorption conséquent aux hautes longueurs d'ondes (*cf* **figure 1.16 (b)**). Expérimentalement, l'efficacité des miroirs de Bragg a été démontrée à plusieurs reprises<sup>61,62</sup>. Par exemple, Zeng et al<sup>63</sup>, augmentent le courant de court-circuit de leur cellule (à base de c-Si) de 13%. L'efficacité des cristaux photoniques 3D a aussi été démontrée grâce à l'utilisation d'opales ou d'opales inverses dans différents types de cellules<sup>64,65</sup>. Des travaux notables ont été réalisés à l'aide d'opales inverses en TiO<sub>2</sub> dans les cellules Graetzel<sup>66-69</sup>.



**Figure 1.16.** Deux configurations envisagées par Bermel et al<sup>60</sup> pour utiliser les cristaux photoniques comme réflecteurs dans une cellule solaire. **a.** Utilisation d'un miroir de Bragg surmonté d'un réseau de diffraction (DBR+grating) (b). Utilisation d'un réseau 2D de trous d'airs(PhC) (c). Ces configurations permettent de conjuguer des effets de réflexion par bande interdite photonique à des effets de diffraction. **b.** Les spectres d'absorption calculés montrent qu'un fort gain d'absorption peut être apporté par les cristaux photoniques dans les différentes configurations.



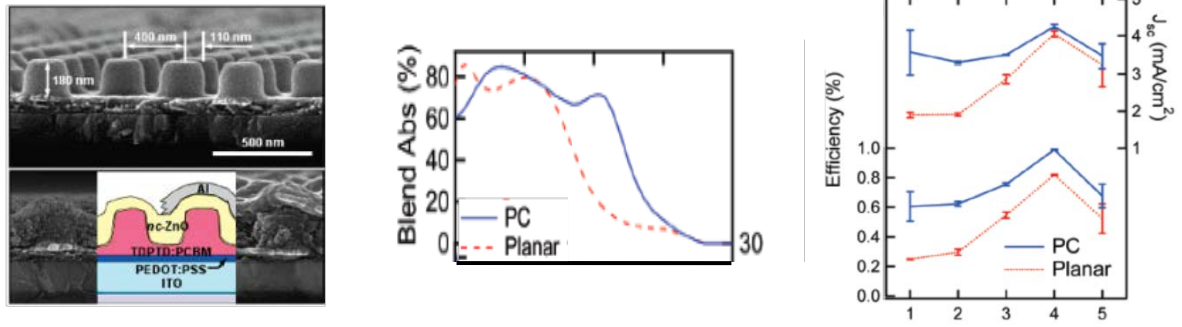
- La deuxième stratégie, qui sera adoptée au cours de ces travaux de thèse, consiste à coupler la lumière à des modes de cristaux photoniques, ce qui permet d'allonger la durée d'interaction des photons avec le milieu absorbant.

Tumbleston et al ont proposé une architecture de cellule solaire organique avec un réseau interpénétré de P3HT : PCBM et de ZnO<sup>70</sup>. Le contraste d'indice obtenu par la structuration des deux couches permet de former un cristal photonique 2D directement dans la zone photo-active de la cellule. Ainsi, ils montrent numériquement qu'il est possible de coupler une partie de la lumière à des modes résonants de la structure, ce qui permet d'augmenter l'absorption dans l'infrarouge. La répartition du champ électrique dans la cellule structurée permettrait de générer les excitons plus proches des couches d'interfaces que pour une cellule non structurée, ce qui serait bénéfique d'un point de vue électrique. Une preuve de concept expérimentale leur permet d'observer effectivement une légère amélioration des performances de leur cellule<sup>71</sup> (cf **figure 1.17** en haut). En revanche, il n'est pas démontré que le gain est la conséquence du couplage avec un mode de cristal photonique.

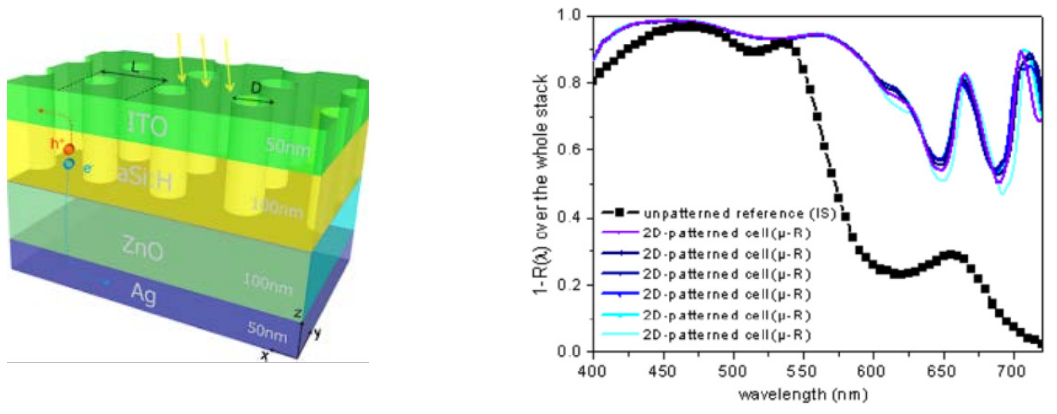
Duché et al proposent une approche semblable par la structuration 1D d'un réseau interpénétré de P3HT : PCBM et de PEDOT : PSS<sup>72</sup>. Leur étude numérique montre qu'il est possible d'obtenir un gain d'absorption aux grandes longueurs d'ondes grâce à l'excitation d'un mode résonant du cristal photonique. Cependant, l'absorption est systématiquement dégradée aux faibles longueurs d'ondes car le champ électrique est reparti de manière défavorable dans la couche active lorsque la cellule est structurée. Même après insertion d'un « espaceur optique », qui a pour but d'optimiser le système interférentiel, ils ne calculent pas de gain d'absorption. La structuration simultanée de la couche active et de l'électrode métallique leur permet néanmoins d'obtenir un gain d'absorption de 5%.

Gomard et al étudient la structuration d'une cellule à base de silicium amorphe<sup>73,74</sup> dans laquelle est gravée un réseau 2D de trous d'air (cf **figure 1.17** en bas). L'excitation de plusieurs modes résonants et l'effet anti reflet provoqué par les trous d'airs leur permet de calculer un gain d'absorption théorique de 28 % par rapport à une cellule non structurée. Expérimentalement, ils démontrent que la structuration permet d'obtenir le gain prévu par leur prédictions théoriques, avec une bonne tolérance à l'angle d'incidence et aux imperfections technologiques<sup>73</sup>. Leur étude montre aussi que la présence des trous d'air affecte peu les taux de recombinaison des charges dans le matériau actif, ce qui devrait se traduire par un gain du rendement de la cellule.

**a**



**b**



**Figure 1.17 : a :** Cliché MEB d'une cellule solaire organique dont la couche active est structurée sous forme de plots, spectre d'absorption et performances électriques correspondants au cas où la couche est structurée (bleu) et non structurée (rouge). Dans le cas de la structuration, l'absorption, le courant et l'efficacité sont supérieurs<sup>71</sup>. **b.** Schéma de la cellule de Gomard *et al*, nanostructurée sous forme d'un réseau de trous d'air. Les spectres d'absorption mesurés expérimentalement montrent que l'absorption du multicouche est largement supérieure dans le cas où la cellule est structurée.

L'avantage des cristaux photoniques est le contrôle (spectral, angulaire, en polarisation), par un effet « d'ingénierie des bandes », de l'absorption de la lumière dans les cellules solaires. Comme pour les réseaux de diffraction, ils sont plus faciles à étudier numériquement que les structures plasmoniques. Cependant un effort particulier doit être fait pour permettre une fabrication à bas coût, et une intégration facile et compatible électriquement avec les cellules photovoltaïques.

Comme il a été montré dans les quelques exemples tirés de la littérature, les bénéfices potentiellement apportés par ce type de nano-structuration dépendent du type de cellule (organique, inorganique) étudiée. En effet, les propriétés des matériaux utilisés (indices de réfraction, coefficient d'absorption, etc) conditionnent la réponse optique de la cellule nanostructurée. Nous nous intéresserons dans le cadre de cette thèse aux propriétés des



cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques en étudiant une architecture donnée.

## **1.4 Conclusions du chapitre**

Nous avons essayé dans ce chapitre de donner une vue d'ensemble du domaine des structures photoniques pour les cellules photovoltaïques. Comme nous l'avons vu, c'est un vaste domaine de recherche qui évolue rapidement depuis quelques années. Retenons quelques points essentiels :

- Les étapes de la conversion photovoltaïque sont : l'absorption d'un photon par le matériau actif et la création d'un paire électron-trou, le transport des charges dissociées dans le matériau et la collection des charges par les électrodes.
- L'épaisseur des couches actives utilisées dans les cellules photovoltaïque est limitée par la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le matériau, si bien qu'il existe un compromis entre l'efficacité d'absorption des photons et l'efficacité de collection des charges.
- Il est possible de « piéger » la lumière dans le matériau actif et de limiter ainsi l'épaisseur physique des matériaux en utilisant le principe de réflexion totale interne. En introduisant des rugosités de surface dites « Lambertiennes » en face avant des cellules, on peut multiplier le chemin optique d'un rayon lumineux dans le matériau absorbant d'indice  $n$  par un facteur  $4n^2$ .
- Dans le régime nano-photonique, c'est à dire lorsque l'épaisseur des couches actives est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, il faut prendre en compte les effets ondulatoires. Augmenter l'absorption se traduit alors par l'augmentation de la densité d'états photoniques à l'intérieur du matériau.
- A l'heure actuelle, l'intérêt se porte sur l'étude des propriétés des structures plasmoniques, des réseaux de diffractions ou des cristaux photoniques pour piéger la lumière dans les cellules de troisième génération.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques d'une membrane à cristal photonique (CP) afin de comprendre avec un système simple, comment les CP peuvent être utilisés pour améliorer l'absorption la lumière.

## 1.5 Bibliographie

1. Green, M. A. Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. *Solar Energy* **74**, 181–192 (2003).
2. Braga, A. F. B., Moreira, S. P., Zampieri, P. R., Bacchin, J. M. G. & Mei, P. R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 418–424 (2008).
3. Carlson, D. E. & Wronski, C. R. Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters* **28**, 671 (1976).
4. Shah, A. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science (New York, N.Y.)* **285**, 692–698 (1999).
5. Wu, X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy* **77**, 803–814 (2004).
6. Kaelin, M., Rudmann, D. & Tiwari, A. N. Low cost processing of {CIGS} thin film solar cells. *Solar Energy* **77**, 749–756 (2004).
7. Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R. & Yang, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials* **4**, 455–459 (2005).
8. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature (London)* **353**, 737–740 (1991).
9. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, 145–153 (2003).
10. Walker, B., Kim, C. & Nguyen, T.-Q. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells†. *Chemistry of Materials* **23**, 470–482 (2011).
11. Li, G. Shrotriya, V. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater* **4**, 864–868 (2005).
12. NREL efficiency chart. at <[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)> (2014)
13. Auger, P. Sur les rayons  $\beta$ ; secondaires produits dans un gaz par des rayons X. *C.R.A.S.* **177**, 169–171 (1923).
14. Shockley, W. & Read, W. T. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* **87**, 835 (1952).
15. Hall, R. N. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).
16. John., A multiple internal reflection structure in a silicon . US Patent 3,487,223

17. Redfield, D. Multiple-pass thin-film silicon solar cell. *Applied Physics Letters* **25**, 647 (1974).
18. Yablonovitch, E. Statistical ray optics. *Journal of the Optical Society of America* **72**, 899–907 (1982).
19. Yablonovitch, E. & Cody, G. D. Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices* **29**, 300–305 (1982).
20. Mokkaapati, S. & Catchpole, K. R. Nanophotonic light trapping in solar cells. *Journal of Applied Physics* **112**, 101101 (2012).
21. Deckman, H. W. Optically enhanced amorphous silicon solar cells. *Applied Physics Letters* **42**, 968 (1983).
22. Campbell, P. & Green, M. a. The limiting efficiency of silicon solar cells under concentrated sunlight. *IEEE Transactions on Electron Devices* **33**, 234–239 (1986).
23. Campbell, P. & Green, M. a. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces. *Journal of Applied Physics* **62**, 243 (1987).
24. Campbell, P. & Green, M. a. High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**, 369–375 (2001).
25. Zhao, J., Wang, A., Green, M. a. & Ferrazza, F. 19.8% Efficient “Honeycomb” Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells. *Applied Physics Letters* **73**, 1991 (1998).
26. Sheng, P. Wavelength-selective absorption enhancement in thin-film solar cells. *Applied Physics Letters* **43**, 579 (1983).
27. Callahan, D. M., Munday, J. N. & Atwater, H. a Solar Cell light trapping beyond the ray optic limit. *Nano letters* **12**, 214–8 (2012).
28. Yu, Z., Raman, A. & Fan, S. Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**, 17491–6 (2010).
29. Yu, Z., Raman, A. & Fan, S. Fundamental limit of light trapping in grating structures. *Optics express* **401**, 397–401 (2010).
30. Stuart, H. R. & Hall, D. G. Absorption enhancement in silicononinsulator waveguides using metal island films. *Applied Physics Letters* **2327**, 1–4 (1996).
31. Derkacs, D., Lim, S. H., Matheu, P., Mar, W. & Yu, E. T. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters* **89**, 093103 (2006).

32. Schaadt, D. M., Feng, B. & Yu, E. T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters* **86**, 063106 (2005).
33. Nakayama, K., Tanabe, K. & Atwater, H. a. Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. *Applied Physics Letters* **93**, 121904 (2008).
34. Rand, B. P., Peumans, P. & Forrest, S. R. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics* **96**, 7519 (2004).
35. Duché, D., Escoubas, L., Simon, J.-J., Torchio, P., Vervisch, W., & Flory, F. Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1377–1382 (2009).
36. Wu, J.-L. *et al.* Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *ACS nano* **5**, 959–67 (2011).
37. Kim, I., Lee, T. S., Jeong, D. S., Lee, W. S. & Lee, K.-S. Size effects of metal nanoparticles embedded in a buffer layer of organic photovoltaics on plasmonic absorption enhancement. *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 065101 (2012).
38. Choi, H., Ko, S.-J., Choi, Y., Joo, P., Kim, T., Lee, B. R., & Jung, J.-W. Versatile surface plasmon resonance of carbon-dot-supported silver nanoparticles in polymer optoelectronic devices. *Nature Photonics* **7**, 732–738 (2013).
39. Hägglund, C., Zäch, M. & Kasemo, B. Enhanced charge carrier generation in dye sensitized solar cells by nanoparticle plasmons. *Applied Physics Letters* **92**, 013113 (2008).
40. Gu, Q. Plasmonic metallic nanostructures for efficient absorption enhancement in ultrathin CdTe-based photovoltaic cells. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 465101 (2010).
41. Hägglund, C., Zäch, M., Petersson, G. & Kasemo, B. Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cell by nanodisk plasmons. *Applied Physics Letters* **92**, 053110 (2008).
42. Tvingstedt, K., Persson, N.-K., Inganäs, O., Rahachou, A. & Zozoulenko, I. V. Surface plasmon increase absorption in polymer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **91**, 113514 (2007).
43. Ferry, V. E., Sweatlock, L. a, Pacifici, D. & Atwater, H. a Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano letters* **8**, 4391–7 (2008).
44. Pala, R. a., White, J., Barnard, E., Liu, J. & Brongersma, M. L. Design of Plasmonic Thin-Film Solar Cells with Broadband Absorption Enhancements. *Advanced Materials* **21**, 3504–3509 (2009).

45. Kelzenberg, M. D., Boettcher, S. W., Petykiewicz, J. a., Turner-Evans, D. B., Putnam, M. C., Warren, E. L., & Spurgeon, J. M.. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials* **9**, 368–368 (2010).
46. Muskens, O. L., Rivas, J. G., Algra, R. E., Bakkers, E. P. A. M. & Lagendijk, A. Design of Light Scattering in Nanowire Materials for Photovoltaic Applications. *Nano letters* **8**, 2–6 (2008).
47. Zhu, J. Yu, Z. Burkhard, GF. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. *Nano letters* **9**, 279–82 (2009).
48. Song, Y. M., Yu, J. S. & Lee, Y. T. Antireflective submicrometer gratings on thin-film silicon solar cells for light-absorption enhancement. *Optics Letters* **35**, 276–278 (2010).
49. Forberich, K. Dennler, G. Scharber, C & Brabec, CJ. Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating. *Thin Solid Films* **516**, 7167–7170 (2008).
50. Chong, T. K., Wilson, J., Mokkaapati, S. & Catchpole, K. R. Optimal wavelength scale diffraction gratings for light trapping in solar cells. *Journal of Optics* **14**, 024012 (2012).
51. Battaglia, C., Hsu, C.-M., Söderström, K., Escarré, J., Haug, F.-J., Charrière, M., & Boccard, M. Light trapping in solar cells: can periodic beat random? *ACS nano* **6**, 2790–7 (2012).
52. Na, S.-I., Kim, S.-S., Jo, J., Oh, S.-H., Kim, J., & Kim, D.-Y. Efficient Polymer Solar Cells with Surface Relief Gratings Fabricated by Simple Soft Lithography. *Advanced Functional Materials* **18**, 3956–3963 (2008).
53. Han, S. E. & Chen, G. Toward the Lambertian limit of light trapping in thin nanostructured silicon solar cells. *Nano letters* **10**, 4692–6 (2010).
54. C., Söderström, K., Escarré, J., Haug, F.-J., Dominé, D., Cuony, P., & Boccard, M. Efficient light management scheme for thin film silicon solar cells via transparent random nanostructures fabricated by nanoimprinting. *Applied Physics Letters* **96**, 213504 (2010).
55. Rockstuhl, C., Fahr, S., Bittkau, K., Beckers, T., Carius, R., Ballif, C., & Lederer, F. Comparison and optimization of randomly textured surfaces in thin-film solar cells. *Optics express* **18**, 335–342 (2010).
56. Donoghue, M. J., Maddison, D. R., Weston, P. H., Scotland, R. W., Williams, D. M., Swofford, D. L., & Maddison, W. P. Two-Dimensional Photonic Band-Gap Defect Mode Laser. *Science* **284**, 1819–1821 (1999).
57. Lodahl, P., Driel, A. F. V., Nikolaev, I. S. & Irman, A. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature* **430**, (2004).

58. Knight, J. C., Birks, T. A., Russell, P. S. J. & Atkin, D. M. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding. *Optics Letters* **21**, 1547–1549 (1996).
59. Russell, P. Photonic crystal fibers. *Science (New York, N.Y.)* **299**, 358–62 (2003).
60. Bermel, P., Luo, C., Zeng, L., Kimerling, L. C. & Joannopoulos, J. D. Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals. *Optics express* **15**, 16986–17000 (2007).
61. Zeng, L., Bermel, P., Yi, Y., Alamariu, B. a., Broderick, K. a., Liu, J., & Hong, C. Demonstration of enhanced absorption in thin film Si solar cells with textured photonic crystal back reflector. *Applied Physics Letters* **93**, 221105 (2008).
62. Mutitu, J. G., Shi, S., Chen, C., Creazzo, T., Barnett, A., Honsberg, C., & Prather, D. W. Thin film silicon solar cell design based on photonic crystal and diffractive grating structures. *Optics express* **16**, 15238–15248 (2008).
63. Zeng, L., Yi, Y., Hong, C., Liu, J., Feng, N., Duan, X., & Kimerling, L. C. Efficiency enhancement in Si solar cells by textured photonic crystal back reflector. *Applied Physics Letters* **89**, 111111 (2006).
64. Huisman, C. The application of inverse titania opals in nanostructured solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **85**, 115–124 (2004).
65. Varghese, L. T., Xuan, Y., Niu, B., Fan, L., Bermel, P., & Qi, M.. Enhanced Photon Management of Thin-Film Silicon Solar Cells Using Inverse Opal Photonic Crystals with 3D Photonic Bandgaps. *Advanced Optical Materials* **1**, 692–698 (2013).
66. Kwak, E. S., Lee, W., Park, N.-G., Kim, J. & Lee, H. Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **19**, 1093–1099 (2009).
67. Nishimura, S., Abrams, N., Lewis, B. a, Halaoui, L. I., Mallouk, T. E., Benkstein, K. D., van de Lagemaat, J., & Frank J. Standing wave enhancement of red absorbance and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide photoelectrodes coupled to photonic crystals. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 6306–10 (2003).
68. Mihi, A., Zhang, C. & Braun, P. V. Transfer of preformed three-dimensional photonic crystals onto dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **50**, 5712–5 (2011).
69. Guldin, S., Hüttner, S., Kolle, M., Welland, M. E., Müller-Buschbaum, P., Friend, R. H., Steiner, U., & Tétreault N. Dye-sensitized solar cell based on a three-dimensional photonic crystal. *Nano letters* **10**, 2303–9 (2010).
70. Tumbleston, J. R., Ko, D.-H., Samulski, E. T. & Lopez, R. Electrophotonic enhancement of bulk heterojunction organic solar cells through photonic crystal photoactive layer. *Applied Physics Letters* **94**, 043305 (2009).

71. Ko, D.-H., Tumbleston, J. R., Zhang, L., Williams, S., DeSimone, J. M., Lopez, R., & Samulski, E. T. Photonic crystal geometry for organic solar cells. *Nano letters* **9**, 2742–6 (2009).
72. Duché, D., Drouard, E., Simon, J., Escoubas, L., Torchio, P., Le Rouzo, J., & Vedraïne, S. Light harvesting in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, S18–S25 (2011).
73. Gomard, G., Meng, X., Drouard, E., Hajjam, K. E., Gerelli, E., Peretti, R., Fave, A., Orobitchouk, R., Lemiti, M., & Seassal, C. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics* **14**, 024011 (2012).
74. Meng, X., Gomard, G., El Daif, O., Drouard, E., Orobitchouk, R., Kaminski, A., Fave, A., Lemiti, M., Abramov, A., Cabarrocas, P.R., & Seassal, C. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, S32–S38 (2011).
75. pveducation. at <<http://pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/atmospheric-effects>>(2014)
76. energie-developpement. at <<http://energie-developpement.blogspot.fr/2012/01/cellules-photovoltaïque-technologies.html>>(2014)
77. Mag, T. trekmag.com. at <<http://www.trekmag.com/test-les-differents-types-panneaux-solaires-photovoltaïques>>(2014)
78. HELIATEK. at <<http://www.heliatek.com/technologie/fertigung/?lang=en>>(2014)
79. Zolper, J. C., Narayanan, S., Wenham, S. R. & Green, M. A. 16.7% efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell. *Applied Physics Letters* **55**, 2363 (1989).

## **Chapitre2. Membrane absorbante à cristal photonique 2D**



## Chapitre 2. Membrane absorbante à cristal photonique 2D

### Introduction

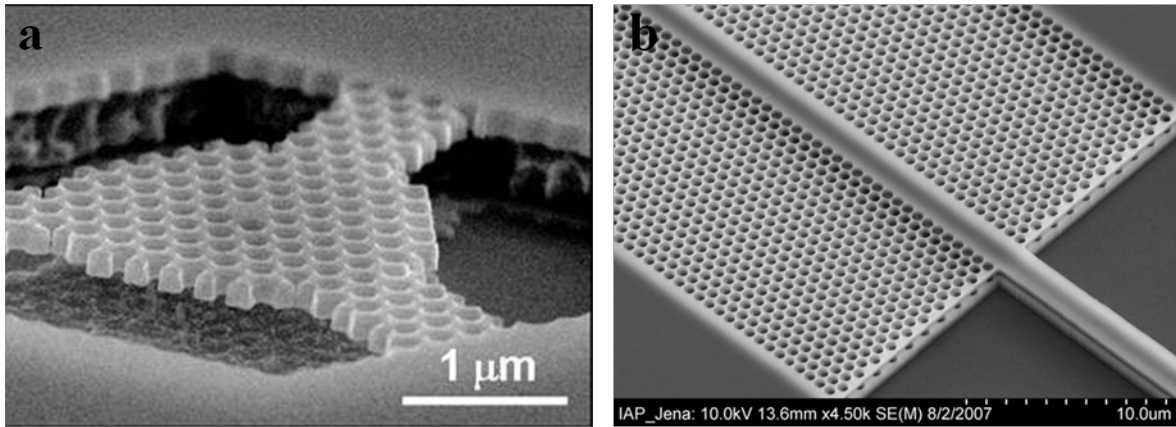
Nous avons vu au chapitre précédent que l'une des stratégies envisagées pour augmenter l'absorption dans une cellule solaire, repose sur les propriétés optiques des cristaux photoniques. Nous avons mentionné qu'en structurant périodiquement deux matériaux d'indices différents, il était possible de créer des modes spécifiques du cristal pour contrôler la réponse optique de la cellule globale. L'objectif de ce chapitre est d'étudier le couplage de la lumière avec une membrane absorbante à cristal photonique (CP) d'épaisseur finie. Nous rappellerons dans un premier temps quelques propriétés des cristaux photoniques bidimensionnels et nous décrirons les principaux outils de simulation numériques utilisés dans ces travaux. Nous étudierons ensuite différentes caractéristiques fréquentielles et temporelles du couplage de la lumière avec la couche structurée. Cette étude d'un système simple nous permettra dans un premier temps de comprendre le mécanisme de piégeage de lumière ; nous pourrons par la suite intégrer le CP dans une architecture plus complexe : la cellule solaire organique.

### 2.1. Propriétés des cristaux photoniques bidimensionnels

#### 2.1.1. Quelques propriétés des cristaux photoniques

Parmi les différentes classes de cristaux photoniques, on distingue ceux à une, deux ou trois dimensions. Si d'un point de vue théorique, le contrôle de la lumière dans toutes les directions de l'espace apparaît fortement attractif, la réalisation pratique de cristaux photoniques tridimensionnels constitue un grand défi technologique. Ainsi, depuis longtemps, l'intérêt s'est largement porté sur les structures bidimensionnelles. Ces structures sont généralement constituées de fines couches de matériaux diélectriques dans lesquels sont gravés périodiquement des trous d'air. Elles sont communément appelées membranes à cristal photonique. Les membranes n'ont souvent d'intérêt pratique que si elles assurent le confinement de la lumière dans la troisième dimension. Ainsi, les matériaux dans lesquels elles sont gravées possèdent en général un indice de réfraction élevé pour maximiser le phénomène de réflexion totale interne ( $n \sim 3,5$  pour les matériaux tels que l'InP ou GaAs). Il est possible à l'heure actuelle de réaliser ces structures avec des degrés de précision

remarquables grâce à des procédés bien maîtrisés comme la nano-lithographie électronique, la gravure plasma RIE ou la lithographie par interférences laser (cf **figure 2.1**).



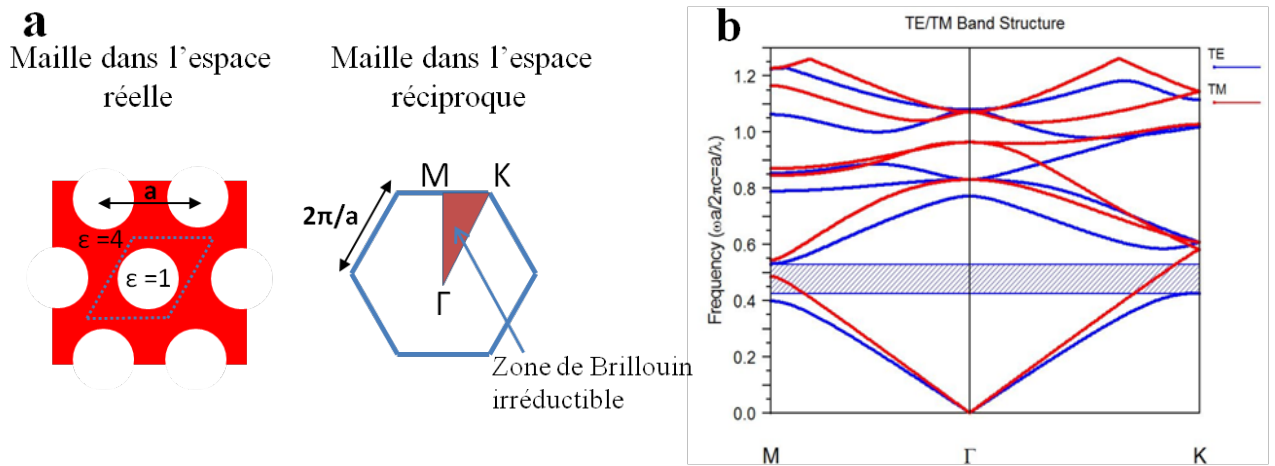
**Figure 2.1 :** **a.** Image MEB d’une microcavité formée dans une membrane de GaAs de 180 nm d’épaisseur. **b.** Guide d’onde droit formé dans une membrane de silice.

Parmi les applications notables des membranes à CP, on peut citer celles qui ont trait au guidage ou routage de la lumière<sup>1,2</sup>, à la réalisation de filtres et lasers sans seuil<sup>3</sup>. Elles reposent bien souvent sur l’ajout de différents types de défauts dans le CP qui permettent le confinement de la lumière dans le plan de périodicité. Grâce à leurs géométries particulières, les propriétés de réflexion, réfraction et diffraction des ondes interagissant avec les membranes peuvent permettre d’envisager plusieurs types d’applications. Elles ont par exemple été étudiées pour la fabrication de miroirs sélectifs en angle et en polarisation<sup>4-6</sup> et ont permis la réalisation de bio-capteurs<sup>7,8</sup>. Elles ont également été utilisées pour augmenter la sensibilité de photo-détecteurs dans l’infrarouge<sup>9-11</sup>, améliorer l’extraction de la lumière dans diodes électroluminescentes<sup>12-15</sup> et plus récemment pour améliorer l’absorption de la lumière dans les cellules solaires<sup>16-22</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de comprendre l’effet de piégeage de lumière par une membrane à CP. Il est donc nécessaire de définir quelques notions fondamentales. La théorie des cristaux photoniques a été décrite dans de nombreux ouvrages<sup>23-26</sup>. Nous ne rappelons ici que les propriétés qui nous seront utiles pour la suite.

➤ *Diagramme de bande d'un cristal photonique 2D infini*

Prenons l'exemple d'un CP à deux dimensions constitué de trous d'air gravés dans un matériau d'indice  $n=2$  suivant une organisation hexagonale (cf **figure 2.2(a)**). Sa période est notée  $a$  et son facteur de remplissage en air est de 40%. En considérant que ce cristal est infini selon ses deux directions de périodicité et sa direction transverse, il est possible de calculer les modes de cristal par un calcul bidimensionnel (la méthode des ondes planes). Du fait de la symétrie du cristal, il est permis de restreindre le domaine de calcul à une zone de l'espace réciproque appelée la zone irréductible de Brillouin. Elle représente les directions de propagation (phase des modes) dans les zones de haute symétrie du cristal. Pour la géométrie considérée, les points délimitant la zone de Brillouin  $[\Gamma K M \Gamma]$  sont représentés sur la **figure 2.2(a)**.



**Figure 2.2 :** **a.** Maille élémentaire du CP considéré (délimitée par la zone en pointillés), et maille dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'ondes  $k$ ). **b.** Diagramme de bande correspondant.

Les propriétés d'invariance par translation des structures 2D infinies permettent de distinguer deux types de modes de polarisation différente pouvant se propager dans le plan de périodicité :

- Les modes TE (modes transverses électriques) dont le champ électrique  $\mathbf{E}$  est orienté dans la direction transverse au plan de périodicité.
- Les modes TM (modes transverses magnétiques) dont le champ électrique  $\mathbf{E}$  est orienté dans le plan de périodicité.

Le diagramme de bande de la structure considérée est présenté sur la **figure 2.2 (b)**. Il donne les couples  $(\omega/k)$  pour lesquels la propagation est permise dans le cristal. Il présente:

-une bande interdite photonique, pour laquelle il n'y a pas d'état permis propagatif (zone hachurée en bleue). Dans ce cas précis, elle n'existe que pour les modes TE.

-les courbes de dispersions des modes, reportés de manière discrète. Ces courbes possèdent des caractéristiques fortement non-linéaires, typiques des cristaux photoniques. La courbure des bandes ( $d\omega/dk$ ) indique la vitesse de groupe des modes. On peut remarquer que pour certains vecteurs d'ondes, cette vitesse est nulle. Des applications utilisant les modes lents ont d'ailleurs pu être réalisées<sup>27-29</sup>.

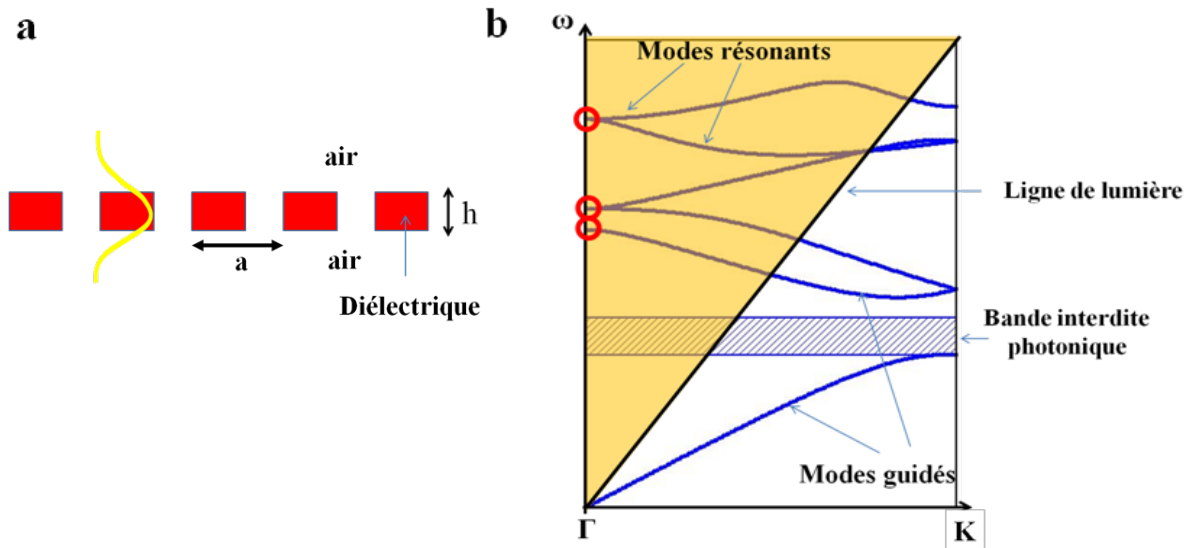
➤ *Cristaux photoniques d'épaisseur finie*

En pratique, les cristaux photoniques bidimensionnels ont toujours une épaisseur finie, notée ici  $h$  (cf **figure 2.3 (a)**). Pour comprendre les modifications apportées par la taille finie du cristal photonique, on peut tracer le cône de lumière. Celui-ci définit la région spectrale pour laquelle les ondes électromagnétiques n'obéissent pas aux conditions de réflexion totale interne. Elles se propagent alors à l'extérieur de la membrane. Dans une des directions cristallographiques, le cône est borné par la ligne de lumière, dont l'équation est donnée par :

$$\omega = \frac{ck_{//}}{n_{air}} = ck_{//} \quad [2.1]$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière et  $k_{//}$  la composante du vecteur d'onde dans le plan. On peut alors distinguer trois types de modes (cf **figure 2.3 (b)**):

- *Les modes guidés*, situés sous la ligne de lumière, qui se propagent uniquement dans la membrane avec une durée de vie théoriquement infinie.
- *Les modes rayonnés*, qui sont les modes du continuum radiatif, faiblement perturbés par la membrane.
- *Les modes résonants ou quasi-guidés*, situés dans le cône de lumière et qui sont des résonances dans le continuum radiatif. Ils se propagent dans la membrane mais ont une durée de vie finie à cause des pertes hors plan.



**Figure 2.3 :** **a.** Représentation schématique d'un mode guidé dans la membrane à CP. **b.** Diagramme de bande montrant les différents types de modes pouvant se propager dans une membrane à CP dans la direction  $\Gamma X$ . Les modes résonants marqués en rouge correspondent à une valeur du vecteur d'onde parallèle nulle (en  $k=\Gamma$ ).

Si dans le cas de cristaux photoniques bidimensionnels infinis il était possible de classer les modes selon deux ensembles de polarisation indépendants, ce n'est plus vrai dans le cas de structures d'épaisseur finie. La perturbation apportée au système se traduit par un mélange des deux polarisations TE et TM. Il est cependant possible de dissocier deux systèmes de bandes indépendants dans le cas de structures possédant des symétries particulières. Dans le cas d'une membrane suspendue dans l'air, les modes peuvent être classés suivant leur symétrie paire ou impaire par réflexion par rapport au plan médian de la membrane. Aucun couplage n'est alors possible entre deux modes de parité différente.

### ➤ Couplage d'une onde plane avec une membrane à cristal photonique

#### a) Généralités

Dans le cas général, c'est à dire pour un angle d'incidence donné, une onde plane peut être diffractée par le réseau et se coupler à un mode résonant du cristal photonique. Ceci nécessite cependant deux conditions :

- Il faut d'une part que ce mode soit situé au dessus de la ligne de lumière, et que les composantes parallèles du vecteur d'onde incident et celui du mode soient égales.<sup>6,30-32</sup>.
- Il faut d'autre part qu'il y ait un accord de symétrie entre l'onde incidente et le mode. Ainsi, une onde plane, qui possède une symétrie par réflexion par rapport au plan médian de la membrane, ne peut pas se coupler à un mode de symétrie différente<sup>33-35</sup>.

### *b) Cas particulier de l'incidence normale*

Dans cette étude nous nous intéresserons au cas particulier de l'incidence normale par rapport au plan de périodicité. Dans ce cas, les modes de CP excités sont des modes résonnants situés au dessus de la ligne de lumière avec une composante parallèle du vecteur d'onde nulle ( $k_{//}=0$ ) ; ils sont représentés en rouge sur le diagramme de la **figure 2.3 (b)**.

Ce sont ces modes spécifiques que nous allons étudier dans ce manuscrit afin de maximiser le temps de vie des photons dans le matériau organique absorbant, et donc augmenter l'absorption de la lumière.

## **2.2. Méthodes et outils de simulation numérique**

L'objectif de cette partie est de présenter les différents outils de calcul numérique qui nous serviront pour l'étude du couplage de la lumière avec la membrane absorbante. Les différentes méthodes présentées sont complémentaires et permettent une bonne description du piégeage de la lumière par une membrane à CP.

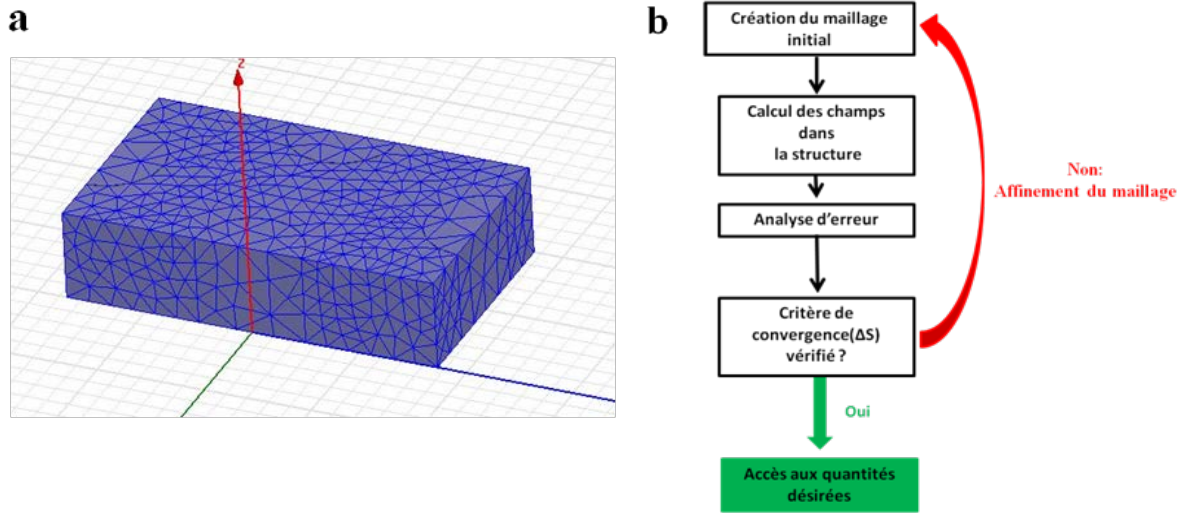
### **2.2.1. Méthode des éléments finis**

Pour obtenir la réponse fréquentielle du système, nous utilisons la méthode des éléments finis<sup>36</sup>. C'est une méthode utilisée dans de nombreux domaines de la physique et de l'ingénierie, qui donne la solution exacte des équations de Maxwell par la résolution d'équations aux dérivées partielles. Elle permet de résoudre un problème en divisant l'espace en plusieurs sous-régions. En trois dimensions, ces régions sont définies par des tétraèdres dont l'ensemble forme un maillage (*cf* **figure 2.4 (a)**). Les caractéristiques des quantités vectorielles, telles que le champ électrique, sont alors calculées sur les sommets de ces tétraèdres. Les valeurs des champs à l'intérieur des tétraèdres peuvent ensuite être obtenues par interpolation. Ainsi, plus ce maillage est fin, plus la précision de calcul est élevée. Elle permet en outre d'adapter le maillage dans les régions de l'espace où l'on veut obtenir une résolution importante. Elle est généralement bien adaptée à l'étude de géométries complexes.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le logiciel commercial HFSS<sup>®</sup>. Dans notre étude, le logiciel permet de résoudre l'équation aux dérivées partielles suivante qui provient des équations de Maxwell:

$$\nabla \times \left[ \frac{1}{\mu_r} \nabla \times \mathbf{E} \right] - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} = 0 \quad [2.2]$$

où  $\varepsilon_r$ ,  $\mu_r$  sont respectivement la permittivité et la perméabilité relatives du matériau et  $\mathbf{E}$  représente le vecteur champ électrique. Il s'agit d'une méthode fréquentielle car l'équation est résolue pour chaque valeur de  $k_0 = 2\pi f/c$ , où  $f$  est la fréquence. Le logiciel utilise un procédé itératif dans lequel un maillage est créé et redéfini dans les régions critiques. En pratique, l'utilisateur spécifie une fréquence de calcul, un critère de convergence numérique et un nombre d'itérations maximum. Le logiciel génère alors un nouveau maillage jusqu'à ce que le critère de convergence sur les coefficients de réflexion/transmission soit satisfait (cf **figure 2.4 (b)**). Il est alors possible de calculer les champs pour plusieurs fréquences mais le maillage n'est pas redéfini. Afin d'avoir une précision optimale lors d'un balayage en fréquence, on choisit généralement une fréquence principale élevée.



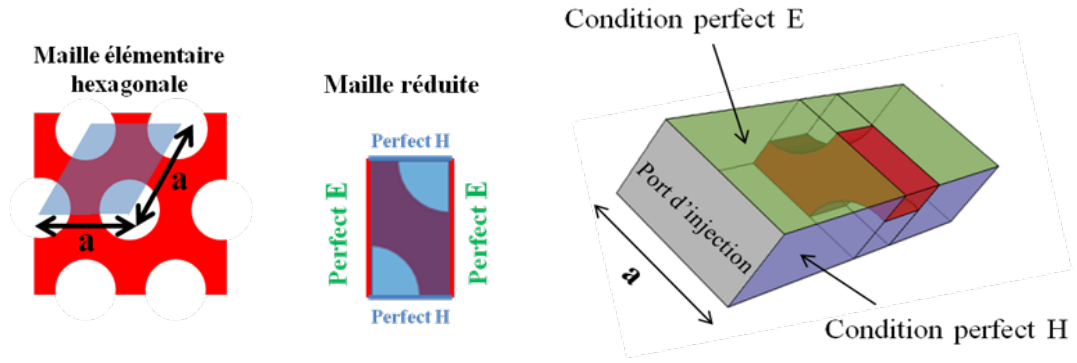
**Figure 2.4 :** **a.** Exemple de maillage tridimensionnel dans une monocouche de matériau diélectrique. **b.** Schéma expliquant le processus itératif de la méthode. A chaque itération, le maillage est redéfini jusqu'à ce que le critère de convergence  $\Delta S$  soit respecté.

Les structures que nous souhaitons modéliser dans le cadre de cette thèse sont généralement périodiques et infinies dans deux dimensions de l'espace. HFSS<sup>®</sup> offre plusieurs possibilités pour imposer des conditions périodiques. L'une d'elle consiste à définir une cellule élémentaire et à imposer les directions des champs électriques  $\mathbf{E}$  et magnétiques  $\mathbf{H}$  dans le plan normal au plan de périodicité de la structure simulée. Ceci peut être fait grâce aux conditions « Perfect E » et « Perfect H ». La première impose que le champ  $\mathbf{E}$  soit normal à la face où elle est assignée et la seconde la même chose pour le champ  $\mathbf{H}$ . En utilisant ces deux



conditions de manière appropriée (cf **figure 2.5**) sur les faces de la cellule, il est possible de réduire la maille élémentaire utilisée pour obtenir des conditions périodiques infinies.

Pour les sources d'excitation lumineuse, le mode « Waveport » est utilisé. Ce port, assigné dans notre cas dans la direction normale au plan de périodicité du système, fait à la fois office de source et de « détecteur » pour calculer les propriétés de réflexion et transmission. Le logiciel considère que chaque face à laquelle il est assigné est connectée à un guide d'onde semi-infini et le port génère alors des modes de ce guide. Pour injecter une onde plane à l'entrée du port, il faut donc utiliser des conditions « Perfect E » et « Perfect H » (cf **figure 2.5**).



**Figure 2.5 :** Schéma de la maille élémentaire de la structure hexagonale simulée et maille réduite pour le calcul à base de conditions perfectE/perfectH. Maille tridimensionnelle utilisée pour les calculs.

Notons que deux types de polarisation de l'onde incidente sont obtenus en inversant les conditions perfectE/perfectH.

### ➤ Paramètres *S*, transmission, réflexion

Sur chaque port la représentation modale du champ électrique **E** et magnétique **H** est, en considérant un nombre de modes *K*:

$$\mathbf{E} = \sum_{m=1}^K (a_m + b_m) \mathbf{e}_m \quad \text{et} \quad \mathbf{H} = \sum_{m=1}^K (a_m - b_m) \mathbf{h}_m \quad [2.3]$$

où  $a_m$  et  $b_m$  sont respectivement les ondes incidentes et réfléchies du mode  $m$ . Les représentations vectorielles des champs incident et transmis(**a**)/réfléchis(**b**) peuvent être reliés par l'intermédiaire d'une matrice *S* de dimension  $N \times N$  tel que :

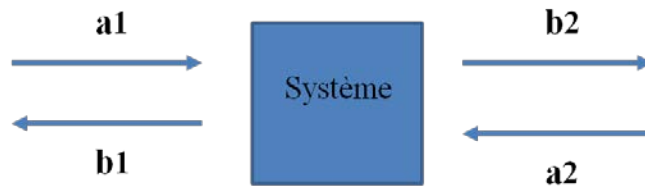
$$\mathbf{b} = \mathbf{S} \mathbf{a} \quad [2.4]$$



La taille de ces vecteurs,  $N$ , représente le nombre total de modes sur tous les ports. Les coefficients  $S_{ij}$  de la matrice  $S$  spécifient le facteur multiplicatif à appliquer à l'onde incidente d'amplitude  $a_j$  pour obtenir l'amplitude de l'onde réfléchie/transmise  $b_i$ . Autrement dit, ces coefficients représentent la part d'énergie réfléchie ou transmise sur un port donné. Pour un système à deux ports, la relation entre la puissance réfléchie, la puissance incidente et la matrice  $S$  est donnée par :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \quad [2.5]$$

Pour un système réciproque, les coefficients  $S_{11}$  et  $S_{22}$  sont identiques, de même que les coefficients  $S_{12}$  et  $S_{21}$ . Les amplitudes réelles de ces coefficients, calculées pour chaque longueur d'onde seront utilisées pour calculer les spectres de réflexion et de transmission. Il sera alors possible d'effectuer un bilan d'énergie afin d'obtenir la puissance absorbée par la membrane.



**Figure 2.6 :** Schéma montrant un système à deux ports, avec les coefficients  $(a_i, b_j)$  associés aux ondes incidentes et réfléchies sur chaque port.

### ➤ Implémentation des indices optiques

La méthode utilisée permet aisément de tenir compte de la dispersion en longueur d'onde des indices optiques des matériaux. Il est possible d'entrer chaque valeur de  $n(\lambda)$  ou de  $k(\lambda)$  point par point et le logiciel effectue automatiquement une interpolation pour les points manquants. Plus le nombre de points utilisé est grand, plus la loi de dispersion est bien représentée. Il est cependant nécessaire d'effectuer la conversion des indices en permittivité pour qu'ils soient implémentés dans le logiciel. Pour un milieu diélectrique à pertes et non magnétique, il existe une relation simple liant les deux grandeurs :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad \varepsilon'' = 2nk \quad [2.6]$$

où  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative du matériau.

### 2.2.2 La méthode FDTD

La méthode des différences finies (Finite Difference Time Domain) permet ici de résoudre les équations de Maxwell dans le temps et dans l'espace. A la différence de la FEM (HFSS), le maillage spatial se fait de manière régulière en découpant le domaine de simulation 3D en sous-domaines cubiques (cellule de Yee). Les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  sont alors calculés aux différents points de la maille régulière qui sont espacés de  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . La dispersion point par point des indices optiques ne peut pas être directement implémentée dans le programme. Elle doit être approximée en utilisant des modèles tels que les modèles de Debye, de Drude ou de Lorentz, ce qui est un inconvénient majeur de la méthode. Une fois le domaine de simulation et les matériaux définis, on choisit une source d'excitation, qui est généralement une onde plane et une impulsion courte pour obtenir des spectres de transmission/réflexion par transformée de Fourier.

L'avantage principal de la FDTD est qu'elle permet d'obtenir directement la propagation (espace/temps). Cela en fait un outil intuitif qui permet d'appréhender les phénomènes d'interaction entre la lumière et une structure donnée. Dans notre cas, elle sera utilisée pour étudier l'aspect temporel du couplage de la lumière incidente avec la membrane à CP. Nous avons utilisé le logiciel FullWAVE® pour les calculs FDTD.

### 2.2.3. Calcul des diagrammes de bande et méthode de l'indice effectif

#### ➤ Méthode des ondes planes

Il existe plusieurs méthodes analytiques permettant le calcul du diagramme de bande d'un cristal photonique. Celle qui est probablement la plus utilisée est la méthode des ondes planes. Pour obtenir la structure de bande d'un CP, on est conduit à résoudre un problème aux valeurs propres pour l'opérateur de propagation dans un milieu périodique. En utilisant l'hypothèse d'onde plane, et la condition dite de Bloch, le champ  $\mathbf{H}$  s'écrit à l'état stationnaire :  $\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ . La condition de périodicité sur la fonction de Bloch s'exprime,  $\mathbf{u}_k(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  où  $\mathbf{R}$  est un vecteur quelconque du réseau cristallin. L'équation de

propagation en onde plane,  $\vec{\nabla} \wedge \left( \frac{1}{\varepsilon} \vec{\nabla} \wedge \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ , donne, en introduisant les fonctions propres  $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ ,

$$(i\mathbf{k} + \vec{\nabla}) \wedge \left( \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} (i\mathbf{k} + \vec{\nabla}) \wedge \mathbf{u}_k(\mathbf{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{u}_k(\mathbf{r}) \quad [2.7]$$

C'est la relation fondamentale, valide pour les deux polarisations TE et TM, qui permet d'obtenir, pour  $\mathbf{k}$  fixé, les éléments propres caractérisant l'onde plane en milieu infini. On peut finalement calculer les fonctions propres  $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$  et les fréquences propres  $\omega(\mathbf{k})$  correspondantes. L'opérateur ci-dessus est décomposé sur N ondes planes se propageant dans les directions élémentaires du cristal, conduisant à une matrice N x N. En pratique une centaine d'ondes planes est nécessaire pour obtenir une précision suffisante dans la position des valeurs propres et la description des modes.

➤ *Approximation par la méthode de l'indice effectif dans le cas d'une structure 3D*

Dans certains cas, il est possible de ramener le calcul 3D à un calcul 2D. En effet, si le champ électrique est considéré comme invariant dans l'une des directions, il est possible d'utiliser l'approximation dite « de l'indice effectif ».

Par exemple, dans notre cas, il est possible de ramener le problème 3D à un problème 2D (membrane à cristal photonique) en calculant l'indice effectif du mode fondamental de la membrane sans cristal photonique. Ce calcul permet de prendre en compte le confinement de la lumière dans le plan transverse du CP, sous réserve que le gradient d'indice ne soit pas trop élevé<sup>37</sup>. Ce résultat peut alors être exploité pour effectuer un calcul 2D du diagramme de bande d'un CP dont l'épaisseur est finie dans la direction transverse. Compte tenu des indices de réfraction des matériaux organiques, nous considérons que nous pouvons appliquer cette méthode.

### 2.3. Analyse fréquentielle, temporelle et modale de la membrane absorbante à CP

Nous allons maintenant étudier la membrane à CP absorbante. L'objectif fixé dans cette partie est de comprendre, d'une part, comment le cristal photonique peut « piéger la lumière » et d'autre part, quels sont les paramètres mis en jeu pour maximiser l'absorption. Pour cela nous allons faire une étude fréquentielle, temporelle et modale de ce système.

#### 2.3.1. Description de la membrane étudiée.

##### ➤ *Propriétés du matériau organique étudié*

Le matériau composant la membrane est le P3HT:PC<sub>60</sub>BM. Il s'agit d'un mélange de poly (3-hexylthiophène-2,5-diyl) et de [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle. Le P3HT est un polymère semi-conducteur de type *p* (donneur d'électrons) qui a été largement étudié dans le cadre des diodes électroluminescentes organiques (OLED)<sup>38</sup> et des cellules solaires organiques<sup>39</sup>. Le PCBM est un semi-conducteur organique de type *n* (accepteur d'électron), dérivé du fullerène C<sub>60</sub>, lui aussi généralement utilisé en hétérojonction avec le P3HT pour former une jonction *pn*. Ces deux matériaux sont généralement assemblés pour former une hétérojonction volumique (« bulk heterojunction »). C'est le système le plus couramment utilisé de nos jours pour former une jonction *pn* dans les cellules solaires organiques<sup>40,41</sup>.

Généralement, les deux semi-conducteurs assemblés forment des nano-domaines qui n'excèdent pas quelques dizaines de nanomètres chacun<sup>42</sup>. On peut considérer qu'à cette échelle, le matériau est homogène vis à vis des rayonnements de la lumière visible. Il est donc possible de définir des indices optiques pour l'ensemble P3HT : PCBM.

Les indices de réfractions  $n(\lambda)$  et coefficients d'extinctions  $k(\lambda)$  du P3HT : PCBM sont représentés sur la **figure 2.7**. Les valeurs de ces indices sont caractéristiques des matériaux organiques utilisés dans les cellules solaires :

- Ils possèdent tout d'abord des indices de réfraction relativement faibles, i.e. autour de  $n \approx 2$ . En comparaison, le silicium possède lui un indice élevé (autour de  $n \approx 3.5$ ).
- La valeur de la bande interdite du P3HT : PCBM se situe autour de 660 nm. Il absorbe donc aux longueurs d'ondes inférieures avec un pic du coefficient d'extinction situé autour de  $\lambda = 500$  nm. A cette longueur d'onde, la valeur élevée de  $k$  permet au matériau

d'absorber la majorité de la lumière pour une épaisseur de quelques centaines de nanomètres (100-200 nm).

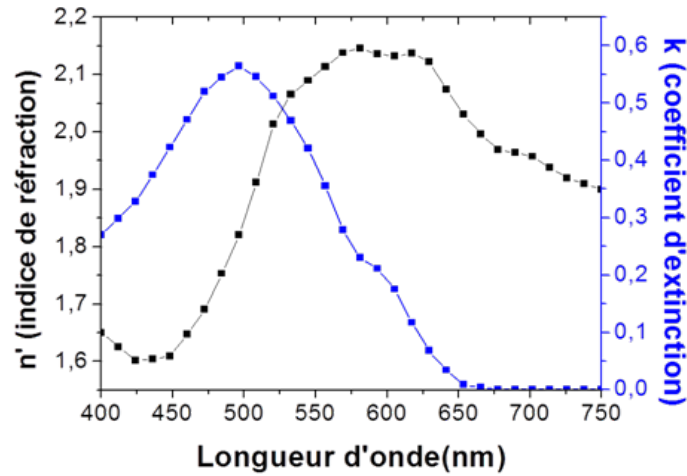
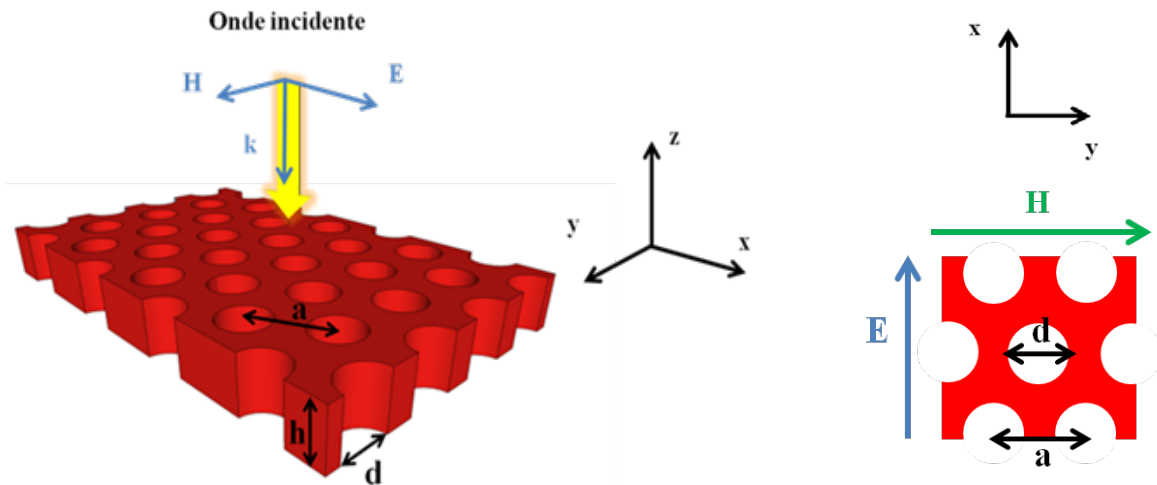


Figure 2.7 : Indices optiques du P3HT : PCBM.

➤ *Paramètres cristallographiques du CP et paramètres d'injection de l'onde plane*

La membrane à CP que nous étudions est caractérisée par les paramètres suivants : son épaisseur  $h$ , la période  $a$  du CP et le diamètre  $d$  des trous d'airs organisés selon une symétrie hexagonale (cf **figure 2.8**). La direction de propagation est représentée par la direction du vecteur  $\mathbf{k}$ . Nous considérerons ici l'incidence normale ( $\mathbf{k}$  orienté selon  $\mathbf{z}$ ). Le champ électrique  $\mathbf{E}$  est orienté suivant l'axe  $\mathbf{x}$  et le couple de vecteurs  $(\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{k})$  forme un trièdre direct.

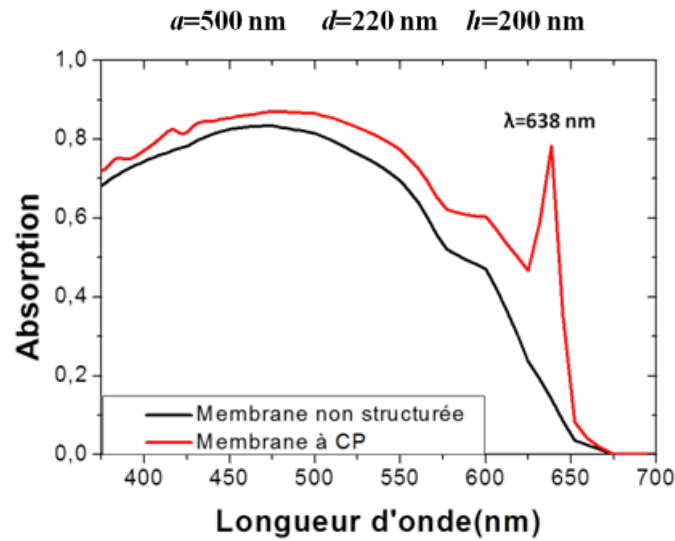


**Figure 2.8** : Représentation schématique de la membrane à CP. Il s'agit d'un réseau de trous d'air (de diamètre  $d$ ) de période  $a$  à maille hexagonale dans une membrane (d'épaisseur  $h$ ) de matériau organique de type P3HT : PCBM. Une onde plane est injectée sur la membrane en incidence normale. Les directions des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  par rapport à la maille sont représentées sur le schéma.

### 2.3.2. Analyse fréquentielle

Pour commencer, nous nous proposons d'étudier une membrane à CP avec les paramètres suivants : ( $a=500$  nm  $d=220$  nm  $h=200$  nm). Le spectre d'absorption de la membrane est présenté sur la **figure 2.9**, Il est comparé à celui d'une couche non structurée de même épaisseur. Ils ont été obtenus à partir des spectres de réflexion  $R(\lambda)$  et de transmission  $T(\lambda)$  en utilisant la relation :

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad [2.8]$$



**Figure 2.9 :** Spectre d'absorption de la membrane à CP comparé à celui de la membrane non structurée. On observe un gain d'absorption dans la couche structurée avec un pic à  $\lambda=638$  nm.

Premièrement, on constate que l'absorption est légèrement plus élevée sur la plage de longueurs d'onde [400-600] nm. Cela est dû à un effet antireflet généré par l'introduction des trous d'air diminuant l'indice effectif de la membrane. Nous notons ensuite la présence d'un pic d'absorption, à 638 nm, dans le cas de la membrane à CP, tandis que la couche non structurée n'absorbe presque plus à cette longueur d'onde.

Ce type d'effet a été observé pour des structurations similaires et pour différents types de matériaux<sup>20,43,44</sup>. Comme nous l'avons déjà mentionné, dans le cas de l'incidence normale, l'onde peut se coupler à un mode du CP au point  $\Gamma$  du diagramme de bande, avec une valeur nulle de son vecteur d'onde parallèle (sans composante  $k_x$  et  $k_y$  ici). En outre, nous pouvons observer une certaine largeur spectrale  $\Delta f$  associée au pic d'absorption, qui est à relier au facteur de qualité  $Q = f/\Delta f$  du mode de cristal photonique, appelé mode résonant. Ici, à la

résonance ( $\lambda=638$  nm), nous pouvons extraire un facteur de qualité  $Q$  et en déduire la durée de vie des photons  $\tau$  dans le matériau, en utilisant la relation :

$$\tau = \frac{2Q}{\omega_{res}} \quad [2.9]$$

où  $\omega_{res}$  est la pulsation de résonance. Cette valeur caractéristique obtenue par l'analyse du spectre fréquentiel (ici  $\tau = 33$  fs) sera comparée à la valeur extraite d'une étude temporelle de type FDTD dans la partie suivante.

### 2.3.3. Etude temporelle

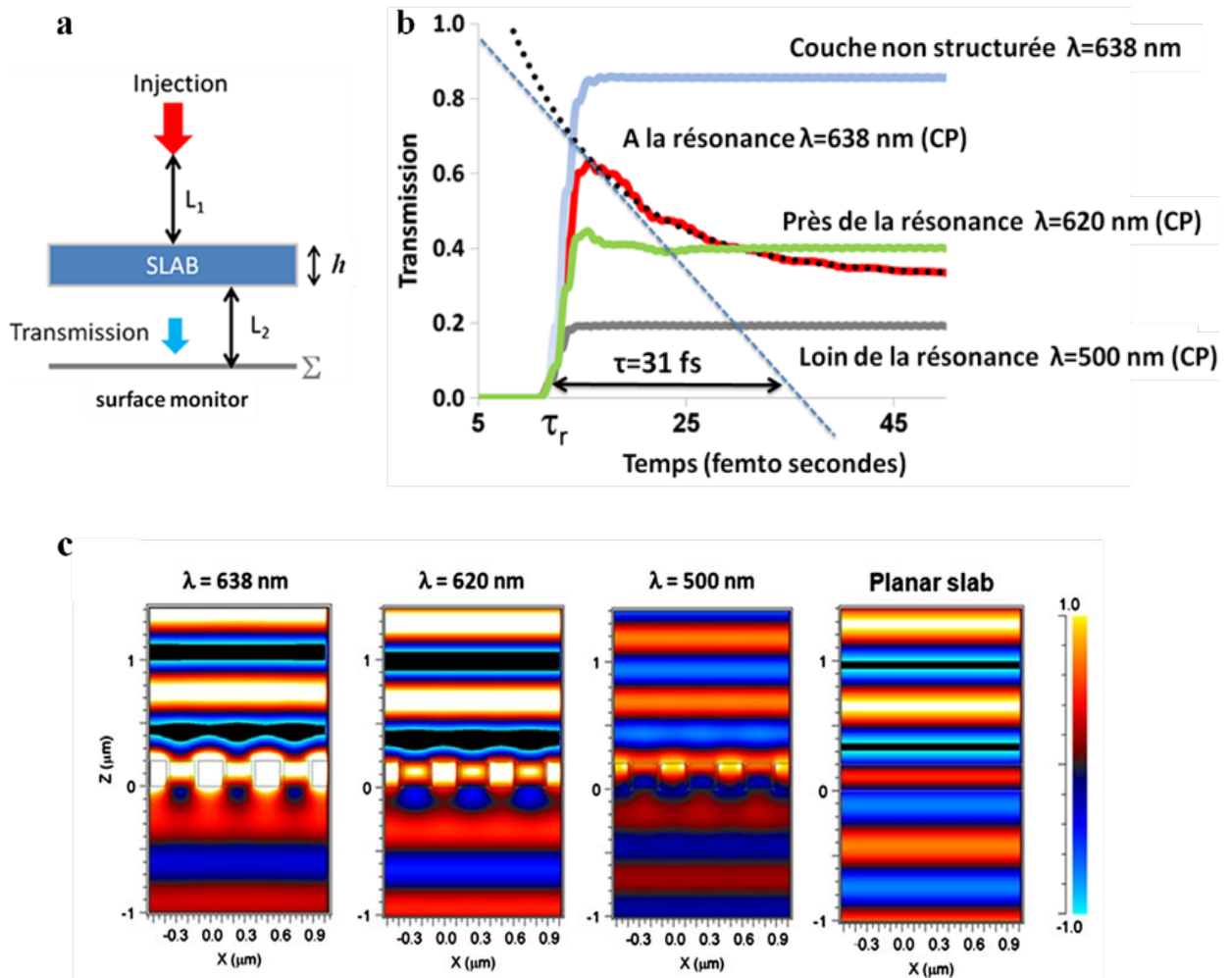
Nous allons maintenant nous intéresser à l'aspect temporel de l'effet résonant grâce à la méthode FDTD. Nous injectons ici une onde plane en incidence normale sur la membrane et nous suivons l'évolution de la puissance transmise par celle-ci en fonction du temps. Le schéma de la simulation est présenté **figure 2.10 (a)**. L'onde plane est injectée à une distance  $L_1 = 1,9 \mu\text{m}$  de la membrane. La transmission est ensuite calculée sur un port (noté  $\Sigma$ ) à une distance  $L_2 = 1.2 \mu\text{m}$  en dessous de la membrane. Nous nous proposons de faire cette étude temporelle pour trois longueurs d'ondes : à la résonance (638 nm), autour de la résonance (620 nm), et loin de la résonance (500 nm). Par comparaison, nous étudierons également le cas d'une couche non structurée à  $\lambda=638$  nm.

L'évolution de la puissance transmise en fonction du temps est représentée sur la **figure 2.10 (b)**, pour les différents cas. A  $t=0$ , l'onde commence à se propager, et à  $t=\tau_r$  (11 fs), qui correspond au temps de montée, une partie de l'onde a parcouru la distance totale  $L_1+h+L_2$ . Après un régime transitoire, la transmission atteint un régime stationnaire, plus ou moins rapidement selon les différents cas.

Comme nous pouvons l'observer sur la **figure 2.10(b)**, le comportement du régime transitoire dépend de la longueur d'onde d'excitation :

- pour la couche non structurée (pour  $\lambda=638$  nm), le régime stationnaire est atteint très rapidement ( $t \sim \tau_r + 5\text{fs}$ ).
- Dans le cas de la couche structurée et loin de la résonance ( $\lambda=500$  nm), le régime est quasiment identique. Seule la valeur de la transmission est modifiée car plus d'énergie est

absorbée par la couche à cette longueur d'onde, en raison du fort coefficient d'absorption du matériau. A la résonance ( $\lambda=638$  nm), le régime transitoire est bien plus long. La transmission passe d'abord par un maximum, puis décroît progressivement pour atteindre sa valeur stationnaire. Le temps caractéristique du régime transitoire  $\tau$  peut être évalué à partir d'une régression exponentielle de la courbe de transmission en extrapolant à l'origine ( $t=\tau_r$ ) (cf **figure 2.10(b)**, courbe en pointillés). Notre calcul donne un temps caractéristique  $\tau=31$  fs, ce qui est en accord avec la valeur extraite de l'étude fréquentielle ( $\tau=33$  fs). Notons qu'à  $\lambda=620$  nm (autour de la résonance), le régime transitoire caractéristique de l'effet résonant n'existe pas.



**Figure 2.10** (a) Schéma décrivant l'expérience numérique FDTD pour l'étude temporelle du couplage de l'onde plane avec la membrane à CP. L'onde est injectée en incidence normale à une distance  $L_1$  et la puissance transmise est calculée sur un port surfacique  $\Sigma$  à une distance totale  $L_1 + L_2 + h$ . (b) Evolution de la puissance transmise en fonction du temps à différentes longueurs d'ondes. A la résonance ( $\lambda=638$ nm), on observe un régime transitoire qui tend à diminuer lorsqu'on s'éloigne de la longueur d'onde de résonance. Loin de la résonance, le comportement du CP est le même que celui d'une couche planaire (c) Cartographies de l'intensité du champ électrique à différentes longueurs d'ondes. A la résonance, dans la membrane à CP, le champ est bien plus intense que dans une couche non structurée.



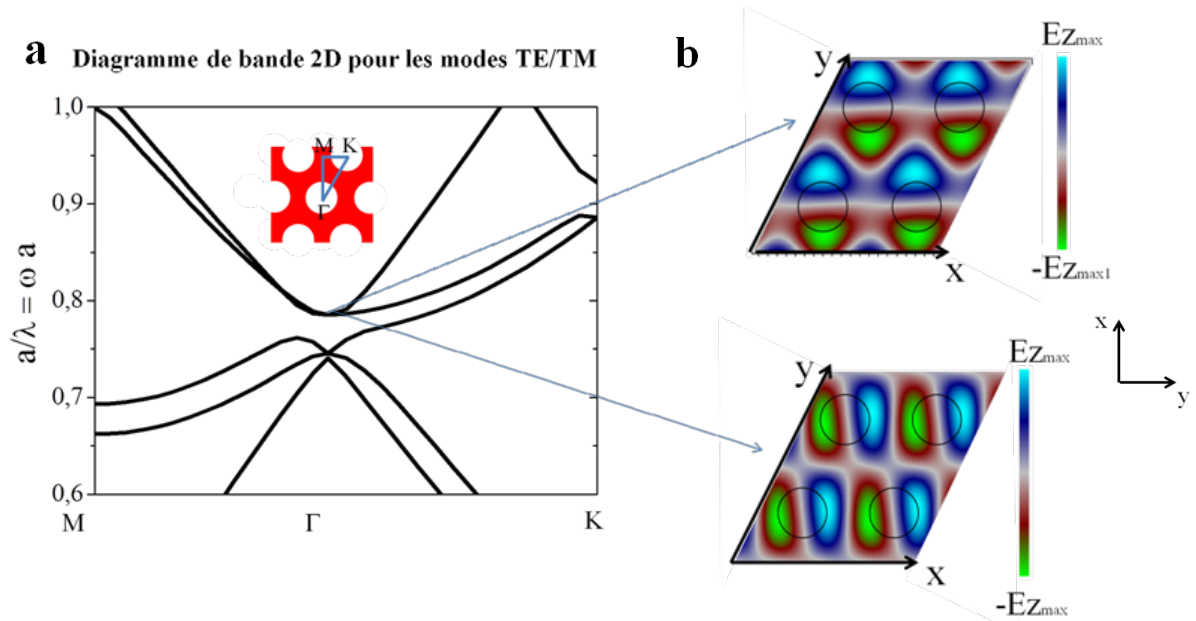
L'étude montre donc qu'à la résonance, le temps d'interaction de la lumière avec la membrane est bien supérieur dans le cas d'une couche à CP. La lumière est en quelque sorte « piégée » à l'intérieur du matériau pour un temps donné  $\tau$  ; ainsi des photons supplémentaires peuvent être absorbés.

Enfin, en examinant les cartes de champs à la résonance (cf **figure 2.10(c)**), on constate que l'énergie est bien plus intense dans la membrane à CP que dans la membrane non structurée. De plus, le front d'onde au niveau de la membrane à CP subit une forte perturbation et n'est plus plan. Du point de vue de l'optique géométrique, cette augmentation du temps d'interaction peut être donc être expliquée par l'allongement du chemin optique parcouru par les rayons lumineux dans le matériau.

#### 2.3.4. Analyse modale

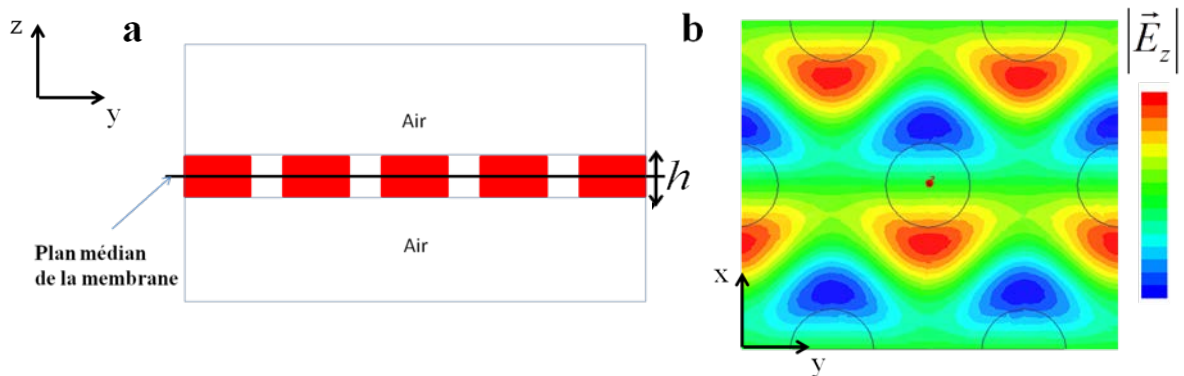
##### ➤ *Calcul du diagramme de bande avec la méthode de l'indice effectif*

L'objectif est maintenant d'identifier le mode mis en jeu dans le couplage, à la longueur d'onde de résonance. Nous utilisons la méthode de l'indice effectif afin de situer le mode dans le diagramme de bande. Le calcul de l'indice effectif  $n_{\text{eff}}$  du mode fondamental dans une couche de matériau d'épaisseur de 200 nm et  $n_{638 \text{ nm}}$  nous donne  $n_{\text{eff}}(\lambda=638 \text{ nm})=1.56$ . La longueur d'onde de résonance étant  $\lambda_{\text{res}}=638 \text{ nm}$  et la période du cristal photonique étant  $a = 500 \text{ nm}$ , la position du mode au point  $\Gamma$  du diagramme de bande 2D, calculé pour les polarisations TE/TM, devrait être identifiable. Nous constatons sur le diagramme de bande (cf **figure 2.11 (a)**) qu'il existe deux modes dégénérés à la fréquence  $a/\lambda=0.78$ . Le profil de la composante  $z$  du champ électrique de ces modes est représenté **figure 2.11 (b)**. Tous deux possèdent des profils différents.



**Figure 2.11 :** **a.** Diagramme de bande 2D du cristal photonique calculé grâce à l'approximation de l'indice effectif. **b.** Composante  $z$  du champ électrique dans le plan de périodicité du cristal photonique des deux modes situés autour à la fréquence  $a/\lambda=0.78$ .

Nous pouvons comparer les résultats précédents à la carte de champ de la composante  $E_z$  dans le plan médian de la membrane grâce à la FEM. Le profil de la composante du champ observé (**figure 2.12 (b)**) s'apparente fortement à l'une des deux distributions présentées sur la **figure 2.11 (b)** en haut).

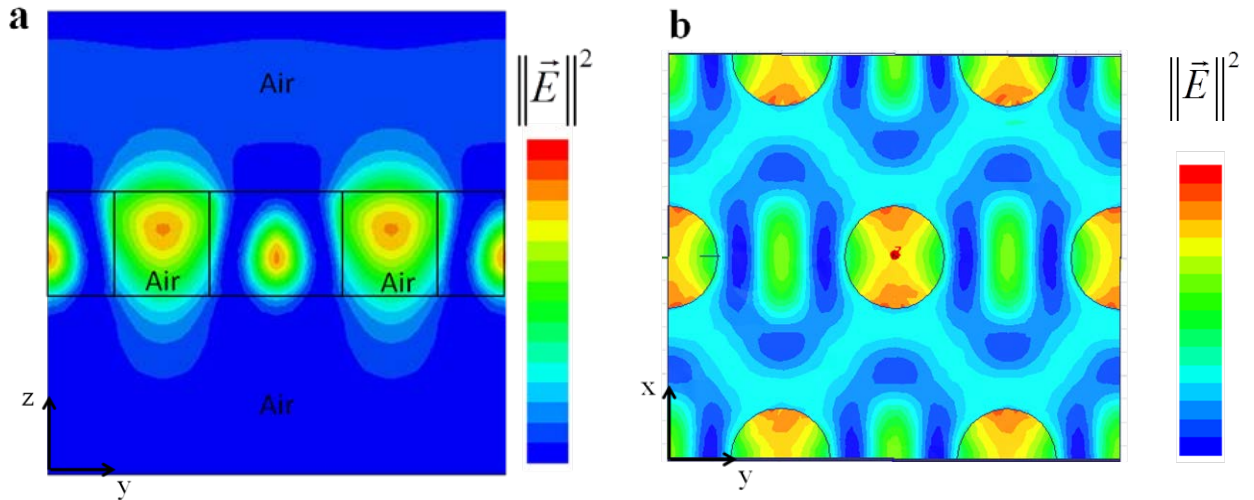


**Figure 2.12. a.** Coupe schématique de la membrane selon l'axe  $z$ . **b.** Composante  $z$  du champ électrique obtenu par la méthode des éléments finis à la longueur d'onde de résonance ( $\lambda=638$  nm ;  $a/\lambda= 0.78$ ).

### ➤ Distribution de l'intensité dans la membrane

Nous voulons maintenant savoir comment l'énergie est distribuée dans la membrane à la longueur d'onde de résonance. Pour cela, nous avons regardé la distribution de l'intensité du

champ électrique dans son plan transverse et son plan médian. Si l'on remarque que l'énergie est bien confinée dans la direction verticale, on constate que la majorité est localisée dans les trous d'air de la membrane (cf **figure 2.13 (a)**). On remarque aussi la discontinuité de l'intensité à l'interface entre les trous d'air et le matériau absorbant (cf **figure 2.13 (b)**). Ce profil particulier de l'intensité est caractéristique du couplage aux modes du cristal photonique. Ainsi, de manière non intuitive, même si beaucoup plus d'intensité se trouve dans les zones où il y a de l'air, la répartition de celle-ci dans le matériau absorbant est assez importante pour favoriser l'absorption des photons à cette longueur d'onde.



**Figure 2.13.** a. Distribution de l'intensité du champ électrique dans le plan transverse à la membrane à  $\lambda=638$  nm. b. Distribution de l'intensité du champ électrique dans le plan médian de la membrane à  $\lambda=638$  nm.

### 2.3.5. Etude paramétrique

Dans le cas d'une couche non structurée, l'absorption est gouvernée principalement par le coefficient d'absorption du matériau. Plus celui-ci est grand, plus la capacité du matériau à absorber l'énergie électromagnétique est élevée. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être relié au temps de vie des photons  $\tau_\alpha$  dans le matériau d'indice  $n$  selon<sup>45</sup> :

$$\frac{1}{\tau_\alpha} = \alpha \frac{c}{n} \quad [2.11]$$

où  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide. Dans le cas de la membrane, le temps de vie des photons dans le mode résonant  $\tau_{PC}$  est lié à son facteur de qualité par la relation  $Q=\omega\tau_{PC}/2$ . Pour que l'excitation d'un mode résonant donne lieu à une absorption optimale, il faut que ces temps de vie soit égaux<sup>44,45</sup> :

$$\tau_{\alpha} = \tau_{PC} \quad [2.12]$$

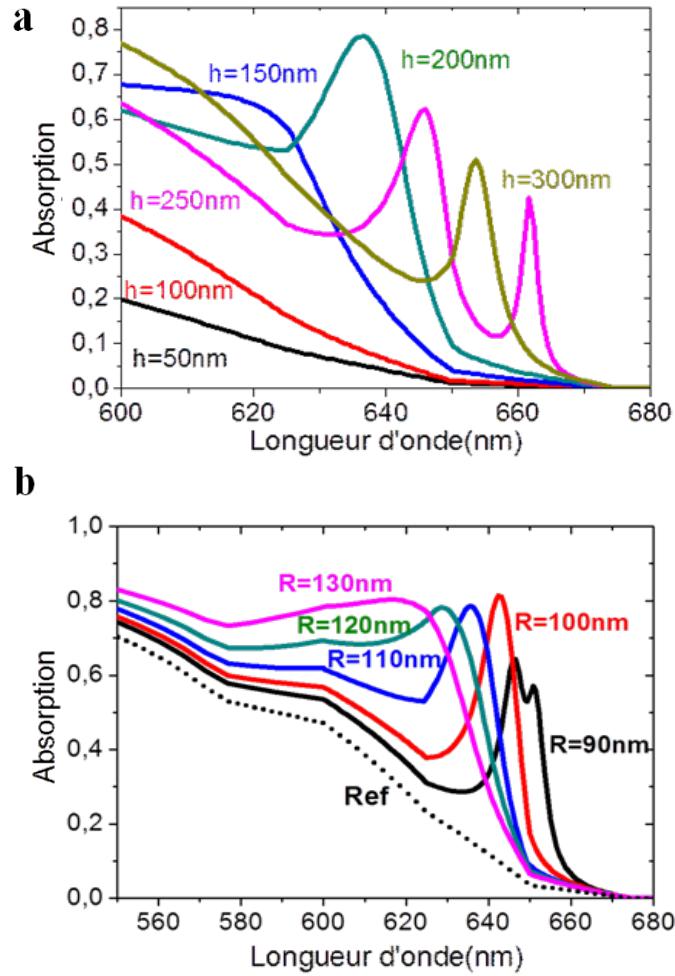
A priori, une optimisation de l'absorption par le contrôle du temps de vie des modes résonants est difficilement envisageable, car le lien entre les paramètres géométriques du CP et le facteur de qualité des modes n'est pas facilement prévisible. Néanmoins, nous avons mené une étude qui consiste à faire varier les paramètres géométriques de la membrane à CP et à observer les modifications du spectre d'absorption (cf **figure 2.14**).

*a) Etude à  $h$  variable*

Dans un premier temps, nous avons fixé le rayon à  $R=110$  nm et la période à  $a= 500$  nm en faisant varier l'épaisseur  $h$  de la membrane (cf **figure 2.14 a**). Cette variation implique un changement de l'indice effectif de la membrane, cela induit le déplacement en fréquence  $\omega$  du mode résonant sur le diagramme de bande. Ainsi, la position du pic dans le spectre d'absorption change aussi. Comme nous l'observons sur la **figure 2.14 (a)**, l'augmentation de l'épaisseur induit naturellement un déplacement du pic vers les hautes longueurs d'onde, associé à un rétrécissement de sa largeur à mi-hauteur de la résonance. En effet, aux plus hautes longueurs d'ondes, l'absorption du matériau est plus faible, ce qui nécessite un facteur de qualité plus élevé pour obtenir un gain d'absorption. Au contraire, aux plus faibles longueurs d'ondes, l'absorption est élevée, ce qui conduit à une résonance plus large.

*b) Etude à  $R$  variable*

La **figure 2.14** montre l'évolution du spectre en fonction du rayon, lorsque la période  $a=500$  nm et l'épaisseur  $h=200$  nm sont fixés (cf **figure 2.14 b**). On observe que lorsque la géométrie varie, d'autres modes de cristal photonique sont excités avec par exemple deux résonances pour  $R=90$  nm. Là aussi, on observe qu'un décalage de la résonance vers les hautes longueurs d'onde s'accompagne d'une augmentation de son facteur de qualité.



**Figure 2.14. a.** Spectre d'absorption de la membrane à CP pour différentes épaisseurs  $h$  lorsque la période  $a$  et le rayon  $R$  sont constants. **b.** Spectres d'absorption de la membrane à CP pour plusieurs valeurs du rayon  $R$  lorsque la période  $a$  et l'épaisseur  $h$  sont constants.

Nous notons que le gain d'absorption à une longueur d'onde donnée peut être considérable, notamment aux grandes longueurs d'onde. Par exemple, à  $\lambda=647$  nm pour  $R=90$  nm, l'absorption est 25 fois plus élevée que celle de la couche non structurée.

Ainsi, le gain apporté par la structuration peut être très élevé à une fréquence donnée, mais l'objectif est ici de maximiser l'absorption sur tout le spectre. Ainsi, pour  $R=90$  nm, le gain d'absorption rapporté sur toute la plage spectrale [400-700] nm n'est que de 10,5%. Pour  $R=130$  nm, on constate que le pic est beaucoup plus large. L'absorption n'est que doublée à la longueur d'onde de résonance, mais le gain est de 23% sur tout le spectre. Ainsi, pour obtenir un rendement optimum avec une seule résonance, il est préférable de se placer dans la région spectrale où le coefficient d'extinction du matériau n'est pas trop faible. En effet, on peut supposer que comme les facteurs de qualité des modes excitables de la membrane à CP sont

tous du même ordre de grandeur, l'égalité de [2.12] n'est jamais satisfaite lorsque le coefficient d'extinction est trop faible.

Une optimisation rigoureuse du gain d'absorption nécessiterait l'utilisation d'une méthode inverse car les paramètres  $(h, R, P)$  gouvernent le système interférentiel, la réflexion à l'interface air/membrane ainsi que le nombre et la nature des modes couplés. Notons que dans le cadre des cellules solaires, les degrés de liberté sur ces paramètres sont souvent limités par des contraintes d'ordre technologique. En particulier d'un point de vue électrique, il peut être avantageux de perturber au minimum le matériau actif en gardant le facteur de remplissage en air le plus petit possible tout en maximisant la densité de modes optiques que supporte la membrane. Ceci sera discuté dans la section suivante et dans le chapitre 3.

## 2.4. Introduction de défauts périodiques dans la membrane

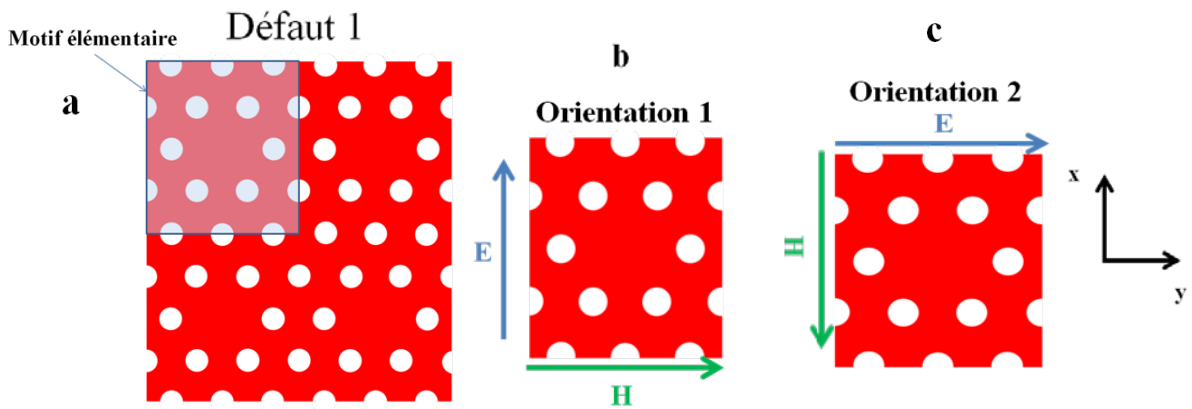
Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au cas où la membrane possédait une géométrie parfaite. Cette géométrie nous a permis de regarder l'influence des paramètres de la membrane à CP sur le spectre d'absorption. La question qui se pose est alors : que ce passe-t-il lorsque le CP n'est plus parfait ? Comme nous l'avons vu, la périodicité d'un cristal photonique permet de contrôler la propagation de la lumière dans le matériau structuré. Elle ne peut se propager que pour certains couples  $(\omega ; k)$ . Si la symétrie du système est brisée par l'introduction de défauts, alors de nouveaux états de propagation sont permis. Ainsi, si la densité de modes du système perturbé peut être plus élevée sur certaines plages de fréquences, les modes supplémentaires pourraient permettre d'augmenter l'absorption de la membrane.

Dans ce contexte, l'influence du désordre sur les propriétés optiques des systèmes périodiques à l'échelle nanophotonique est une thématique importante. La question est aujourd'hui de savoir si, entre un système parfaitement périodique et un système totalement désordonné, il existe un degré de désordre optimal qui peut maximiser l'absorption dans les matériaux structurés. Un moyen d'approcher la question numériquement est d'induire progressivement différents degrés de perturbation dans une maille périodique assez large pour tenter de se rapprocher d'une configuration de désordre total. Plusieurs études récentes ont essayé de répondre à la question en appliquant ce principe dans le cas de structures diffusantes<sup>46</sup>, de cellules solaires structurées<sup>47,48</sup> ou de membranes absorbantes<sup>49</sup>. Les conclusions de ces études suggèrent qu'il existe bien un degré de désordre optimal qui maximise l'absorption dans chacune de ces configurations. Certains auteurs notent que si la densité de modes optiques peut être plus élevée dans le cas de systèmes assez désordonnés par rapport à un système périodique, trop de désordre ne permet pas de coupler efficacement l'énergie à l'intérieur des matériaux absorbants<sup>47</sup>. Si ces récents travaux ont ouvert la voie à l'introduction de désordre dans les systèmes périodiques, il reste cependant beaucoup de travail sur la modélisation des systèmes désordonnés complexes.

Nous proposons ici une alternative aux structures désordonnées difficiles à modéliser. Nous nous intéressons à l'étude de défauts périodiques, apportant des degrés de liberté supplémentaires dans notre système et possédant l'avantage d'être parfaitement modélisés grâce à nos outils numériques.

### 2.4.1. Etude d'un défaut ponctuel

Notre système se présente sous la forme de cavités obtenues par la suppression d'un trou d'air et couplées dans le plan  $xy$ . Elles sont séparées par trois rangées de trous d'air dans la direction  $x$  et par deux dans la direction  $y$ . Le motif élémentaire est représenté sur la **figure 2.15 (a)**. Les paramètres géométriques de la membrane avec défauts restent ceux de la membrane initiale, i.e. ( $h=200$  nm,  $R=110$  nm,  $a=500$  nm). Cette configuration perturbe peu la géométrie initiale, ainsi on s'attend à ce que les propriétés optiques soient assez peu différentes. Notons cependant que maintenant, du fait de la rupture de symétrie dans le plan, les spectres d'absorption vont être dépendants de l'orientation des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  de l'onde incidente par rapport au plan  $xy$ . Il convient donc d'examiner les deux cas de figures représentés sur la **figure 2.15** séparément. Nous appellerons orientation 1 le cas où le champ électrique est orienté selon l'axe  $x$  et orientation 2 le cas où il est orienté selon l'axe  $y$ .



**Figure 2.15.** a. Représentation schématique de l'introduction de défauts périodiques dans la membrane à CP. Il s'agit de cavités obtenues par la suppression d'un trou d'air et couplées dans le plan  $xy$ . Le motif élémentaire de la maille est représenté dans la zone bleutée. b.  $\mathbf{E}$  orienté selon l'axe  $x$ . c.  $\mathbf{E}$  orienté selon l'axe  $y$ .

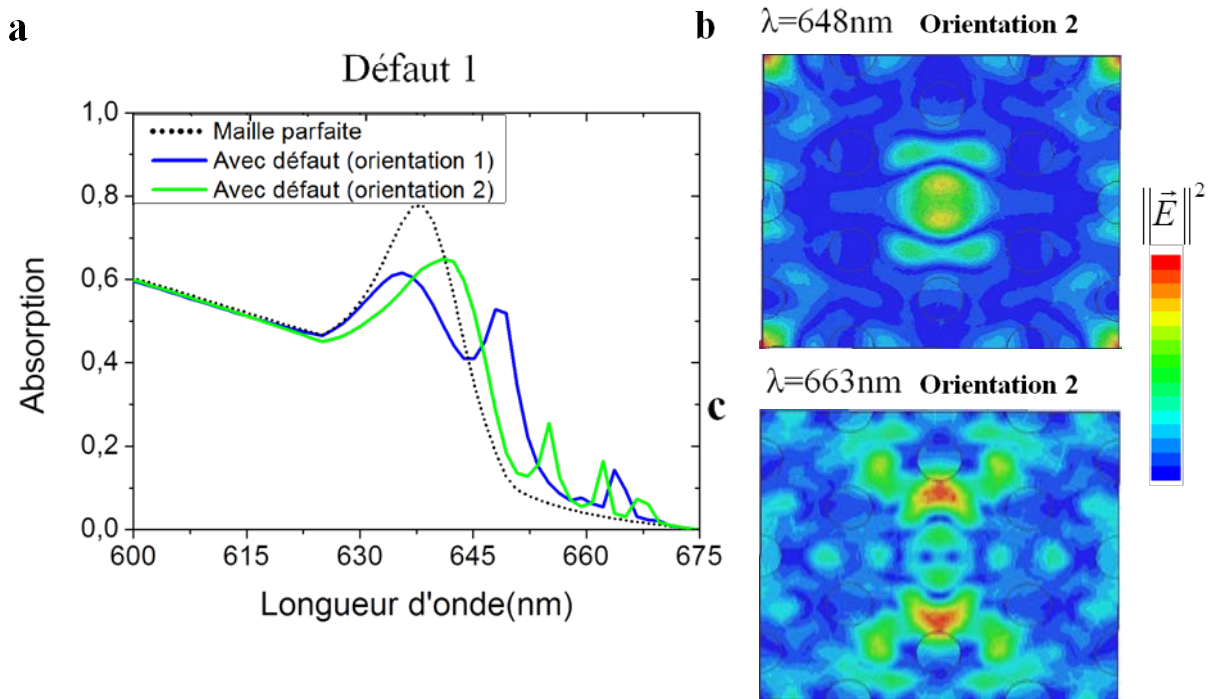
Le spectre d'absorption associé à la membrane à CP avec défauts est représenté **figure 2.16** pour les deux cas. Il est comparé à celui où la maille ne présente pas de défauts. On note l'apparition de nouveaux pics d'absorption dans la gamme de longueurs d'ondes où le matériau absorbe peu (630 nm-675 nm). Ils sont associés aux nouveaux modes de défauts de la membrane à CP. On constate que malgré la faible perturbation apportée à la géométrie initiale, les spectres présentent de fortes différences selon l'orientation de  $\mathbf{E}$  considérée.

Par souci de comparaison, nous avons voulu savoir comment l'introduction de défauts influe sur la répartition de l'énergie dans le plan de la membrane. A titre d'exemple, les cartes représentant la distribution de l'intensité du champ électrique associée aux résonances situées



à  $\lambda=648$  nm et  $\lambda=663$  nm sont présentées **figure 2.16** (en orientation 2). On remarque dans les deux cas que le champ est localisé dans le défaut. Rappelons que dans le cas du CP parfait, le maximum de l'intensité était localisé dans les trous d'air.

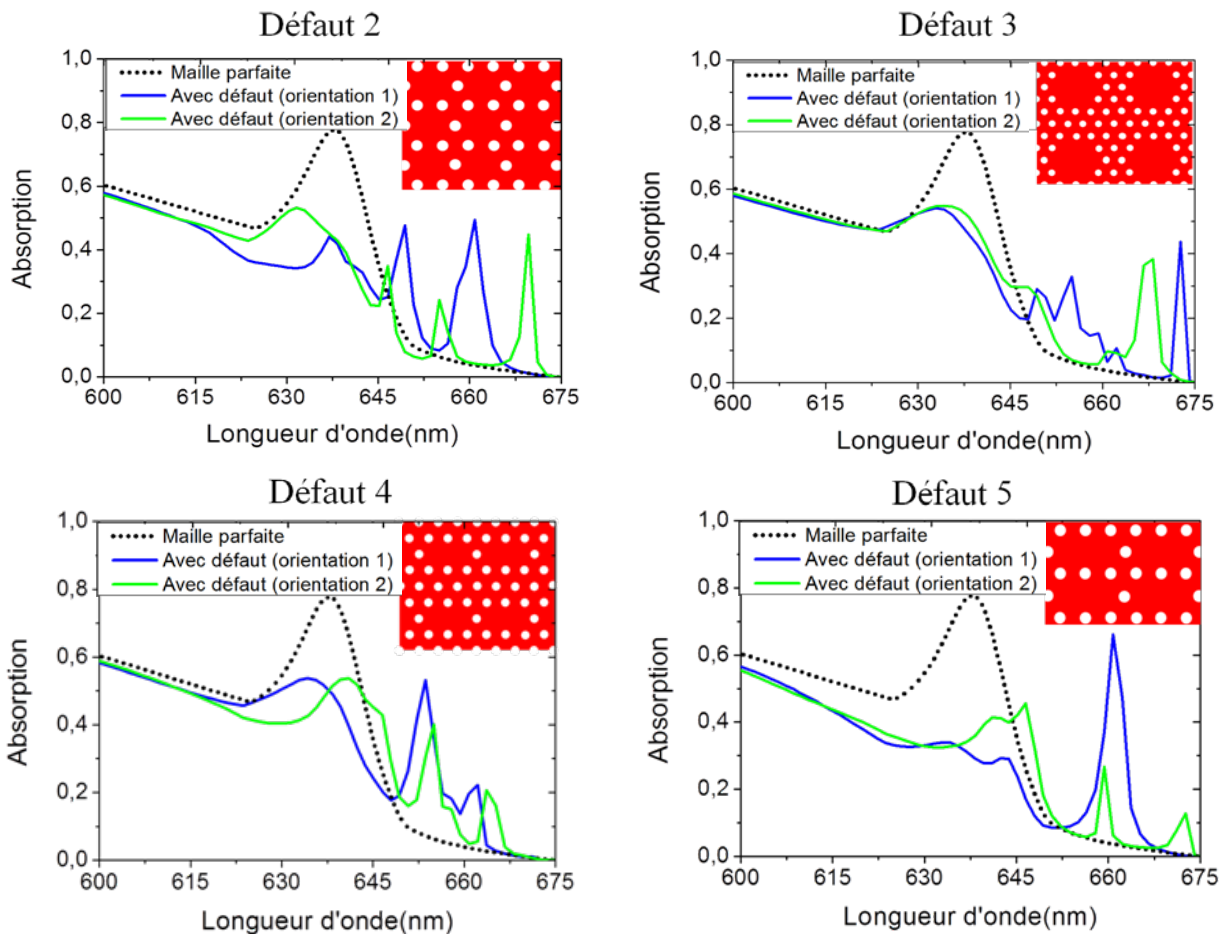
Nous avons calculé l'absorption totale, intégrée sur tout le spectre en moyennant sur les deux orientations de  $\mathbf{E}$  considérées, et nous l'avons comparé à l'absorption intégrée de la maille parfaite. Il s'avère que les gains apportés par les deux types de structuration par rapport à une couche planaire sont équivalentes. Ainsi, l'excitation des modes de défauts avec cette géométrie ne permet pas d'augmenter l'absorption malgré la présence de nombreuses résonances dans le spectre. Nous pouvons en déduire que les facteurs de qualité associés à ces nouveaux modes ne permettent pas d'obtenir la condition de couplage qui maximise l'absorption « résonante ». Néanmoins, il est intéressant de noter que nous avons pu réduire le facteur de remplissage en air de notre structure photonique en maintenant des performances équivalentes. Ceci pourrait s'avérer bénéfique si l'on envisage l'intégration d'un CP dans une cellule solaire, afin de perturber au minimum les propriétés électriques des couches structurées.



**Figure 2.16 :** a. Spectre d'absorption de la membrane à CP avec défauts pour les deux orientations de  $\mathbf{E}$  considérées. Les spectres sont comparés à celui de la membrane à CP sans défaut. b et c. Distribution de l'intensité du champ électrique dans le plan de la membrane à CP avec défauts pour deux longueurs d'ondes.

### 2.4.2. Autres types de défauts

En gardant à l'esprit qu'il serait intéressant de garder un facteur de remplissage en air le plus faible possible tout en maintenant les performances de notre structure photonique, nous avons étudié d'autres types de défauts. Notre démarche consiste à augmenter les lacunes en trous d'air dans la membrane en élargissant la taille des cavités où en les rapprochant. Ce faisant, nous voulons essayer d'augmenter le nombre de modes de défauts susceptibles d'être couplés par l'onde incidente afin d'obtenir un gain d'absorption sur une large partie du spectre. Les différents types de défauts étudiés sont présentés sur la **figure 2.17** avec leurs spectres d'absorption respectifs. Le défaut 2 se présente sous la forme de cavités couplées dans le plan  $xy$ . Par rapport au cas présenté plus haut, elles ne sont séparées que d'une rangée de trous dans les deux directions. Le défaut 3 est constitué de cavités obtenues par la suppression d'un trou et de ses six plus proches voisins. Celles-ci sont séparées par trois rangées de trous dans les deux directions  $x$  et  $y$ . Pour les défauts 4 et 5, les cavités sont constituées de deux trous supprimés dans la direction  $y$ . Pour le défaut 4, les cavités sont séparées par une rangée de trous dans la direction  $y$  et de trois dans la direction  $x$ , et pour le défaut 5 elles sont séparées par une seule rangée dans les deux directions  $x$  et  $y$ .



**Figure 2.17.** Spectres d'absorption de la membrane à CP pour différents défauts. Chaque géométrie est schématisée en au haut à droite de chaque figure.

Comme précédemment des pics supplémentaires apparaissent aux hautes longueurs d'ondes, pour les deux orientations de **E** considérées. Il peut s'avérer compliqué de trouver une corrélation entre les types de défauts, leur arrangement et le nombre de résonances apparaissant dans le spectre d'absorption. On note cependant que, comme pour le défaut 1, l'anisotropie générée par l'introduction des lacunes en trous d'air induit des fortes différences pour les deux orientations. Il nous reste à juger de l'efficacité de ces structurations en calculant l'absorption sur tout le spectre et en la comparant à celle de la maille sans défauts. Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. On constate qu'à part pour le défaut 1, l'absorption est plus faible que celle de la maille parfaite dans chaque cas. Une nette dégradation est observée pour le défaut 5, qui correspond au facteur de remplissage en air le plus faible et aussi au cas où la géométrie initiale est la plus modifiée. On peut supposer qu'une trop forte lacune en trous d'air ne permet pas d'obtenir le comportement d'un cristal photonique. Notons aussi que le facteur de remplissage étant faible, l'effet antireflet à l'interface entre l'air et la membrane devient presque inexistant, car beaucoup de trous d'air ont été supprimés. Il est tout de même intéressant de noter que le gain reste significatif pour tous les types de défauts par rapport au cas où la couche n'est pas structurée.

Type de défaut	Maille sans défauts	Défaut 1	Défaut 2	Défaut 3	Défaut 4	Défaut 5
Facteur de remplissage en air	17%	15,95%	13,16%	13,55%	14,6%	11,6%
Gain /maille sans défauts	/	+0.54%	-1.77%	-2.57%	-1.49%	-7.84%
Gain /couche planaire	+15.42%	+15.42%	+13.65%	+12.85%	+13.93%	+7.58%

**Tableau 1 :** Tableau présentant pour chaque type de défaut et pour un facteur de remplissage donné le gain d'absorption par rapport à la maille sans défaut et par rapport à la couche non structurée.

Nous n'avons présenté ici que quelques types de défauts, mais des géométries bien plus élaborées peuvent être étudiées, notamment pour des angles d'incidences différents de 0, ce qui permettrait d'exciter des modes guidés dans le plan du cristal. Notons également que ce type de défaut pourrait permettre un contrôle sélectif en longueur d'onde et en polarisation de l'absorption, utile pour plusieurs applications comme les photo-détecteurs et les lasers organiques à base de CP.

## 2.5. Conclusions du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude du couplage d'une onde plane avec une membrane à cristal photonique absorbante. Celle-ci nous a permis de comprendre, avec un système simple, les principaux mécanismes qui régissent le phénomène d'absorption résonante dans le matériau. Retenons quelques points essentiels :

- Il est possible d'augmenter l'absorption d'une couche de matériau absorbant en y intégrant un CP. Le gain d'absorption est dû à l'augmentation de la durée d'interaction de la lumière avec le matériau absorbant. Ce point a été confirmé par l'étude FDTD que nous avons menée. Nous avons pu identifier les caractéristiques des modes mis en jeu lors du couplage, et examiner la distribution de l'intensité du champ dans la membrane à la longueur d'onde de résonance.
- Le gain d'absorption est régi par un compromis entre le temps de vie des photons dans le mode résonnant et le temps de vie des photons dans le milieu absorbant. Il est possible de contrôler les caractéristiques d'une résonance dans le spectre d'absorption en faisant varier les paramètres géométriques de la membrane. Une optimisation du gain d'absorption nécessiterait la variation systématique des paramètres ( $h$ ,  $R$ ,  $P$ ).
- L'introduction de défauts dans le CP peut permettre d'exciter des modes supplémentaires et de réduire le facteur de remplissage en air dans la membrane, ce qui peut être bénéfique d'un point de vue électrique. D'un point de vue optique, les géométries à défauts que nous avons étudiées permettent au mieux de garder le même gain d'absorption mais ne permettent pas de le surpasser.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à une architecture de cellule solaire organique dans laquelle est intégrée un CP.

## 2.6. Bibliographie

1. Qiu, M. & Jaskorzynska, B. Design of a channel drop filter in a two-dimensional triangular photonic crystal. *Applied Physics Letters* **83**, 1074 (2003).
2. Fasquel, S., Mélique, X., Lippens, D. & Vanbésien, O. Time dependence of directive channelling in photonic crystal based multiport devices. *Optics Communications* **233**, 305–310 (2004).
3. Painter, O. J., Member, S., Husain, A., Scherer, A., Brien, J. D. O., Kim, I., & Dapkus, P. D. Room Temperature Photonic Crystal Defect Lasers at Near-Infrared Wavelengths in InGaAsP. *Journal of Lightwave Technology* **17**, 2082–2088 (1999).
4. Lousse, V., Suh, W., Kilic, O., Kim, S., Solgaard, O., & Fan, S. Angular and polarization properties of a photonic crystal slab mirror. *Optics express* **12**, 1575–82 (2004).
5. Peng, S. & Morris, G. M. Experimental demonstration of resonant anomalies in diffraction from two-dimensional gratings. *Optics letters* **21**, 549–51 (1996).
6. Letartre, X., Mouette, J., Leclercq, J. L., Romeo, P. R., Seassal, C., & Viktorovitch, P. Switching devices with spatial and spectral resolution combining photonic crystal and MOEMS structures. *Journal of Lightwave Technology* **21**, 1691–1699 (2003).
7. Kurt, H., Erim, M. N. & Erim, N. Various photonic crystal bio-sensor configurations based on optical surface modes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **165**, 68–75 (2012).
8. Lai, W.-C., Chakravarty, S., Zou, Y., Guo, Y. & Chen, R. T. Slow light enhanced sensitivity of resonance modes in photonic crystal biosensors. *Applied physics letters* **102**, 41111 (2013).
9. Fujita, M., Takahashi, S., Tanaka, Y., Asano, T. & Noda, S. Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light emission in photonic crystals. *Science (New York, N.Y.)* **308**, 1296–8 (2005).
10. Chen, L., Qiang, Z., Yang, H., Pang, H. & Ma, Z. Polarization and angular dependent transmissions on transferred nanomembrane Fano filters. *Optics express* **17**, 4835–4840 (2009).
11. Kalchmair, S., Detz, H., Cole, G. D., Andrews, a. M., Klang, P., Nobile, M., & Gansch, R. Photonic crystal slab quantum well infrared photodetector. *Applied Physics Letters* **98**, 011105 (2011).
12. Bai, Y., Feng, J., Liu, Y.-F., Song, J.-F., Simonen, J., Jin, Y., & Chen, Q.-D. Outcoupling of trapped optical modes in organic light-emitting devices with one-step fabricated periodic corrugation by laser ablation. *Organic Electronics* **12**, 1927–1935 (2011).

13. Kim, C. S., Kim, M., Larrabee, D. C., Vurgaftman, I., Meyer, J. R., Lee, S. H., & Kafafi, Z. H. Enhanced performance of organic light-emitting diodes using two-dimensional zinc sulfide photonic crystals. *Journal of Applied Physics* **106**, 113105 (2009).
14. Lee, Y.-J., Kim, S.-H., Huh, J., Kim, G.-H., Lee, Y.-H., Cho, S.-H., & Kim, Y.-C. A high-extraction-efficiency nanopatterned organic light-emitting diode. *Applied Physics Letters* **82**, 3779 (2003).
15. Peng, H. J., Ho, Y. L., Yu, X. J. & Kwok, H. S. Enhanced coupling of light from organic light emitting diodes using nanoporous films. *Journal of Applied Physics* **96**, 1649 (2004).
16. Meng, X., Gomard, G., El Daif, O., Drouard, E., Orobitchouk, R., Kaminski, A., Fave, A., Lemiti, M., Abramov, A., Cabarrocas, P.R. & Seassal, C. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, S32–S38 (2011).
17. Domínguez, S., García, O., Ezquer, M., Rodríguez, M. J., Lagunas, a. R., Pérez-Conde, J., & Bravo, J. Optimization of 1D photonic crystals to minimize the reflectance of silicon solar cells. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **10**, 46–53 (2012).
18. Zeng, L., Bermel, P., Yi, Y., Alamariu, B. a., Broderick, K. a., Liu, J., Hong, C. Demonstration of enhanced absorption in thin film Si solar cells with textured photonic crystal back reflector. *Applied Physics Letters* **93**, 221105 (2008).
19. Tumbleston, J. R., Ko, D.-H., Samulski, E. T. & Lopez, R. Electrophotonic enhancement of bulk heterojunction organic solar cells through photonic crystal photoactive layer. *Applied Physics Letters* **94**, 043305 (2009).
20. Duché, D., Drouard, E., Simon, J., Escoubas, L., Torchio, P., Le Rouzo, J., & Vedraïne, S. Light harvesting in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, S18–S25 (2011).
21. Depauw, V., Meng, X., El Daif, O., Gomard, G., Lalouat, L., Drouard, E., Trompoukis, C., Fave, A., Seassal, C., & Gordon, I. Micrometer-Thin Crystalline-Silicon Solar Cells Integrating Numerically Optimized 2-D Photonic Crystals. *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 215–223 (2014).
22. Gomard, G., Peretti, R., Drouard, E., Meng, X. & Seassal, C. Photonic crystals and optical mode engineering for thin film photovoltaics. **21**, 515–527 (2013).
23. Joannopoulos, J. D., Johnson, S. G., Winn, J. N. & Meade, R. D. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (Second Edition)*. (Princeton University Press: 2011).
24. Johnson, S. G. & Joannopoulos, J. D. *Photonic Crystals: The Road from Theory to Practice*. (Springer: 2002).



25. Inoue, K. & Ohtaka, K. *Photonic Crystals: Physics, Fabrication and Applications*. (Springer: 2004).
26. Noda, S., Baba, T., Industry, O. & (Japan), T. D. A. *Roadmap on Photonic Crystals*. (Kluwer Academic Publishers: 2003).
27. Ferrier, L., Rojo-Romeo, P., Drouard, E., Letatre, X. & Viktorovitch, P. Slow Bloch mode confinement in 2D photonic crystals for surface operating devices. *Optics express* **16**, 3136–45 (2008).
28. Baba, T. Slow light in photonic crystals. *Nature Photonics* **2**, 465–473 (2008).
29. Okawachi, Y., Foster, M., Sharping, J., Gaeta, A., Xu, Q., & Lipson, M. All-optical slow-light on a photonic chip. *Optics express* **14**, 2317–22 (2006).
30. Astratov, V. N., Culshaw, I. S., Stevenson, R. M., Whittaker, D. M., Skolnick, M. S., Krauss, T. F., & Rue, R. M. D. L. Resonant Coupling of Near-Infrared Radiation to Photonic Band Structure Waveguides. **17**, 2050–2057 (1999).
31. Boutami, S., Bakir, B. B., Hattori, H., Letartre, X., Leclercq, J., Garrigues, M., Seassal, C., & Viktorovitch, P. Broadband and Compact 2-D Photonic Crystal Reflectors With Controllable Polarization Dependence. *IEEE Photonics Technology Letters* **18**, 835–837 (2006).
32. Lalanne, P., Hugonin, J. P. & Chavel, P. Optical properties of deep lamellar Gratings: A coupled Bloch-mode insight. *Journal of Lightwave Technology* **24**, 2442–2449 (2006).
33. Sakoda, K. Symmetry, degeneracy, and uncoupled modes in two-dimensional photonic lattices. *Physical Review B* **52**, 7982–7986 (1995).
34. Wada, M., Sakoda, K. & Inoue, K. Far-infrared spectroscopy study of an uncoupled mode in a two-dimensional photonic lattice. *Physical Review B* **52**, 16297–16300 (1995).
35. Robertson, W., Arjavalingam, G., Meade, R., Brommer, K., Rappe, A., & Joannopoulos, J. Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array. *Physical Review Letters* **68**, 2023–2026 (1992).
36. Zienkiewicz, O. C., Taylor, R. L. & Zhu, J. Z. *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals: Its Basis and Fundamentals*. (Elsevier Science: 2005).
37. Qiu, M. Effective index method for heterostructure-slab-waveguide-based two-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters* **81**, 1163 (2002).
38. Valadares, M., Silvestre, I., Calado, H. D. R., Neves, B. R. a., Guimarães, P. S. S., & Cury, L. BEHP-PPV and P3HT blends for light emitting devices. *Materials Science and Engineering: C* **29**, 571–574 (2009).

39. Urien, M., Vignau, L., Cloutet, E., Cuendias, A. D., Wantz, G., Cramail, H., Hirsch, L. & Parneix, J-P. Effect of the regioregularity of poly ( 3-hexylthiophene ) on the performances of organic photovoltaic devices. *Polymer international* **769**, 764–769 (2008).
40. Scharber, M. C. & Sariciftci, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science* **38**, 1929–1940 (2013).
41. Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K. & Heeger, a. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **15**, 1617–1622 (2005).
42. Nieuwendaal, R. C., Ro, H. W., Germack, D. S., Kline, R. J., Toney, M. F., Chan, C., & Agrawal, A. Measuring Domain Sizes and Compositional Heterogeneities in P3HT-PCBM Bulk Heterojunction Thin Films with 1H Spin Diffusion NMR Spectroscopy. *Advanced Functional Materials* **22**, 1255–1266 (2012).
43. Tumbleston, J. R., Ko, D.-H., Samulski, E. T. & Lopez, R. Absorption and quasiguided mode analysis of organic solar cells with photonic crystal photoactive layers. *Optics express* **17**, 7670–81 (2009).
44. Gomard, G., Drouard, E., Letartre, X., Meng, X., Kaminski, A. *et al.* Two-dimensional photonic crystal for absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells. *Journal of Applied Physics* **108**, 123102 (2010).
45. Park, Y., Drouard, E., Daif, O. E., Letartre, X., Fave, A., Kaminski, A., Lemiti, M. & Seassal, C. Absorption enhancement using photonic crystals for silicon thin film solar cells. *Optics Express* **17**, 14312–14321 (2009).
46. Lin, C., Huang, N. & Povinelli, M. L. Effect of aperiodicity on the broadband reflection of silicon nanorod structures for photovoltaics. *Optics Express* **20**, A125–32 (2012).
47. Callahan, D. M., Horowitz, K. a. W. & Atwater, H. a. Light trapping in ultrathin silicon photonic crystal superlattices with randomly-textured dielectric incouplers. *Optics Express* **21**, 30315 (2013).
48. Ganapati, V., Miller, O. D. & Yablonovitch, E. Light Trapping Textures Designed by Electromagnetic Optimization for Subwavelength Thick Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 175–182 (2014).
49. Vynck, K., Burresi, M., Riboli, F. & Wiersma, D. S. Photon management in two-dimensional disordered media. *Nature materials* **11**, 1017–22 (2012).





## **Chapitre 3. Cellule solaire organique à cristal photonique 2D**

## Chapitre 3. Cellule solaire organique à cristal photonique 2D

### Introduction

Au chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés d'une membrane absorbante à cristal photonique. Nous allons nous intéresser dans celui-ci à l'intégration d'un cristal photonique dans une cellule solaire organique. L'enjeu est maintenant de comprendre comment les propriétés optiques du CP, et donc l'absorption résonante, sont affectées par la présence des autres couches qui composent la cellule. Nous reviendrons d'abord dans cette partie sur le fonctionnement général des cellules solaires organiques. Ensuite, nous motiverons le choix de la couche à structurer sous forme de CP 2D dans la cellule : l'électrode d'ITO. Dans un premier temps, nous étudierons le phénomène d'absorption résonante dans la couche active en considérant que les autres couches de la cellule sont transparentes. Cette approche, intermédiaire entre la membrane et la cellule solaire, nous permettra facilement de faire le lien entre les paramètres géométriques du CP et les résonances dans le spectre d'absorption de la cellule. Dans une deuxième approche plus réaliste, nous prendrons en compte l'absorption dans toutes les couches, et nous verrons comment cela se répercute sur le gain d'absorption attendu dans la couche active. Enfin, nous chercherons à optimiser le gain d'absorption, et déterminer quelle peut être la limite de celui-ci avec l'architecture étudiée.

### 3.1. Introduction sur les cellules solaires organiques

#### 3.1.1. Généralités sur cellules solaires organiques

Une cellule solaire organique fonctionne sur le même principe que toutes les autres cellules photovoltaïques. La principale différence repose sur la nature des matériaux actifs utilisés, qui sont généralement des polymères ou des molécules ayant des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques comme le silicium.

##### ➤ *Les semi-conducteurs organiques*

Les semi-conducteurs organiques sont des systèmes de molécules ou polymères  $\pi$ -conjugués, i.e. dans lesquels les carbones de la chaîne principale sont liés de manière covalente avec une alternance de simples et doubles liaisons. Dans cette configuration, trois des électrons de

valence du carbone sont liés aux atomes voisins. Le dernier, appelé électron  $\pi$ , peut passer librement d'un atome à un autre et confère au polymère/molécule son caractère semi-conducteur. De manière similaire à leurs homologues inorganiques, ces semi-conducteurs sont caractérisés par une bande d'énergie interdite entre deux orbitales moléculaires appelées HOMO et LUMO. L'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), par analogie à la bande de valence, est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par des électrons. L'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), par analogie à la bande de conduction, est l'orbitale vide en électron la plus basse en énergie. La différence d'énergie entre ces deux orbitales définit alors le « gap » des semi-conducteurs organiques.

Lorsque ces matériaux absorbent des photons, ils peuvent créer un état excité confiné à la molécule ou à la chaîne de polymère. Cet état excité, à la différence des semi-conducteurs inorganiques, est une paire électron-trou fortement liée par des interactions coulombiennes, et se comporte comme une seule et même particule, appelée exciton. Dans un dispositif photovoltaïque, cet exciton peut être dissocié sous forme de charges libres à condition que le champ électrique généré dans la cellule soit assez fort. Cette propriété propre aux semi-conducteurs organiques va poser de nombreuses contraintes dans l'élaboration d'une cellule efficace.

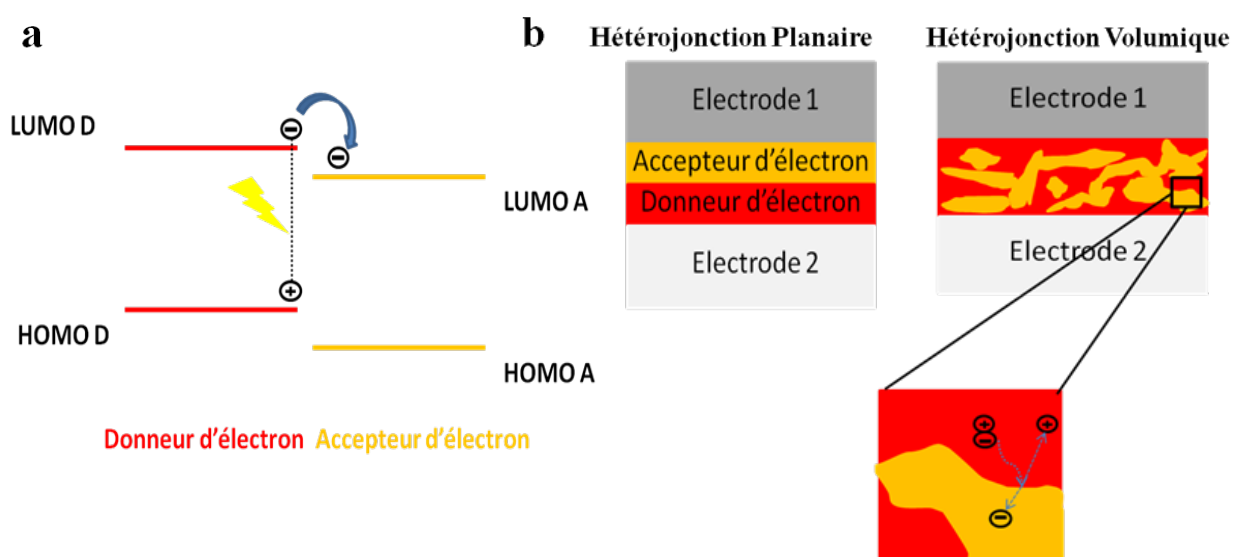
### ➤ *Types de jonctions dans les cellules solaires organiques*

Dans les cellules solaires à base de silicium, le matériau actif est constitué par une jonction *p-n*. Les matériaux de types *p* ou *n* sont obtenus en dopant le silicium via l'introduction d'impuretés dans son réseau cristallin. Il n'existe pas a priori de dopage pour les semi-conducteurs organiques. La jonction est généralement obtenue par juxtaposition de deux matériaux d'affinité électronique et d'énergie d'ionisation différentes : un donneur et un accepteur d'électrons. Si l'on choisit des matériaux pour lesquels ces différences sont assez importantes, alors l'exciton photo-généré sera susceptible d'être dissocié par les forces électrostatiques existantes à l'interface entre le donneur et l'accepteur (*cf* **figure 3.1 (a)**). Les charges libres pourront alors être transportées et être collectées par leurs électrodes respectives.

La méthode la plus simple pour réaliser cette jonction est l'hétérojonction donneur-accepteur planaire. Dans cette configuration, les deux couches sont séparées par une interface planaire et prises en « sandwich » entre deux électrodes. De tels systèmes ont d'abord été réalisés par Tang *et al*<sup>1</sup> en 1985 qui utilisent alors une jonction CuPC/PV (phtalocyanine de cuivre/dérivé

du pérylène) et obtiennent une efficacité proche de 1% sous des caractéristiques d'éclairement proche de celles du soleil. Des progrès dans l'élaboration des cellules ont progressivement permis d'obtenir des rendements nettement supérieurs. Kekuda *et al*<sup>2</sup> obtiennent un rendement de 3.5% en 2011 avec une jonction P3HT/C<sub>70</sub>.

Une des caractéristiques des semi conducteurs organiques, est la longueur de diffusion extrêmement faible des excitons créés dans les matériaux, i.e. autour de 10 nm. Or, l'épaisseur typiquement requise pour absorber la majeure partie de la lumière incidente est bien plus grande (au moins 100nm). Ainsi, dans la configuration planaire, les excitons générés trop loin de l'interface donneur/accepteur ne peuvent pas être dissociés, et le rendement photovoltaïque s'en trouve fortement limité. Pour palier à ce problème, l'idée de l'hétérojonction volumique (bulk heterojunction) a été envisagée. Cela consiste à mélanger les matériaux donneurs et accepteurs pour former un réseau interpénétré (cf **figure 3.1 (b)**). Idéalement, les domaines volumiques occupés par les deux matériaux n'excéderaient pas la longueur de diffusion des excitons et la probabilité pour les charges de trouver une interface afin d'être dissociées serait donc largement augmentée.



**Figure 3.1.** a. Représentation des bandes d'énergies des matériaux donneurs et accepteurs et de la dissociation de l'exciton à leur interface. b. Schéma des deux types d'hétérojonctions habituellement utilisées dans les cellules solaires organiques et représentation de la séparation d'un exciton à l'interface entre les deux matériaux.

L'apparition du concept d'hétérojonction volumique a constitué une grande avancée dans le développement des cellules solaires organiques. Yu *et al*<sup>3</sup> ont obtenu dès 1995 un rendement de 2.9% grâce à un mélange du polymère MEH-PV (poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene) pour le donneur et la molécule C<sub>60</sub> pour l'accepteur. L'utilisation du

P3HT (poly (3-hexylthiophene)) en conjonction au PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)- propyl-1-phenyl-(6,6) C<sub>60</sub>) à marqué un tournant dans l'évolution des rendements au début des années 2000 avec des efficacités proches de 6%<sup>4</sup>. A l'heure actuelle, l'utilisation de polymères à faible bande interdite, tels que le PTB7 et le PCDTBT, ont permis d'approcher des efficacités proches de 10%. L'utilisation du PTB7 en conjonction au PC<sub>71</sub>BM a récemment permis d'obtenir un rendement de 9.2%.

### **3.1.2. Architectures de cellules solaires organiques**

Si les performances des cellules solaires organiques sont fortement influencées par la morphologie de la couche active, les types d'électrodes et de couches d'interfaces utilisées jouent un rôle tout aussi important dans l'efficacité finale des dispositifs.

#### **➤ Les électrodes**

Les cellules photovoltaïques nécessitent deux électrodes (anode et cathode) afin de collecter les charges et l'une permet le passage de la lumière. L'électrode transparente peut être réalisée à partir d'une grande variété de matériaux. Parmi ceux-ci on peut citer les nanotubes de carbone, les nanofils d'argent, les polymères conducteurs (PEDOT : PSS), les oxydes métalliques (ZnO dopé, SnO<sub>2</sub> dopé) et finalement les oxydes transparents (ITO, FTO, AZO). Le matériau le plus utilisé à l'heure actuelle est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) car il allie bonne transparence dans le domaine visible et bonne conductivité électrique. Cependant, l'indium est un matériau rare dont les ressources s'épuisent et son coût est élevé. De plus, il est assez peu compatible avec des besoins de flexibilité des cellules solaire organiques. Ainsi, un grand travail est actuellement mené en vue du remplacement de l'ITO par les matériaux mentionnés plus haut.

La seconde électrode est généralement métallique et opaque (Ag, Al, Au, Mg, Ca....) et permet la réflexion de la lumière à l'intérieur de la cellule ce qui maximise l'absorption des photons dans le matériau actif.

#### **➤ Les couches d'interfaces**

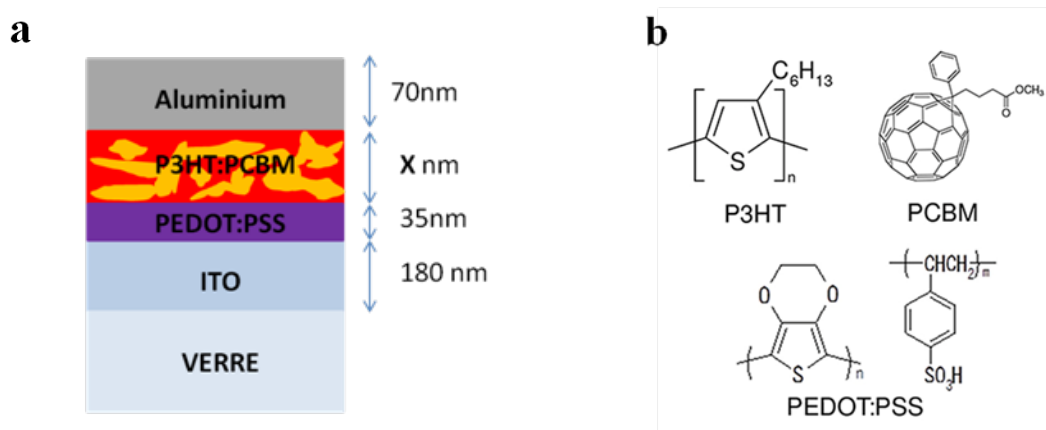
Les couches d'interfaces placées entre les électrodes ont plusieurs utilités. Elles permettent d'abord de protéger la couche active des réactions possibles avec le milieu environnant, en permettant notamment de prévenir la diffusion du métal dans le matériau actif, évitant ainsi les courts-circuits entre les deux électrodes. Elles peuvent aussi jouer le rôle d' « espaceurs

optiques » qui distribuent favorablement l'énergie électromagnétique dans la couche active. Leur utilité principale est cependant d'influer sur l'extraction des charges. En fonction de leur travail de sortie, elles permettent de laisser passer ou bloquer sélectivement les trous ou les électrons. A ce titre, on les appelle souvent les couches sélectives en trous ou en électrons.

➤ *Architecture étudiée dans ce chapitre*

Comme il existe de nombreux matériaux pouvant remplir le rôle d'électrode ou de couche d'interfaces, il existe potentiellement un nombre important d'architectures de cellules solaires organiques. Parmi celles-ci on distingue par habitude les architectures dites « directes » et « inverses ». La première permet l'extraction des trous par l'électrode d'ITO et des électrons par l'autre électrode tandis que la seconde permet l'inverse. Du fait des matériaux utilisés, la structure inverse est souvent plus stable à l'air mais la structure directe reste néanmoins la plus étudiée<sup>5</sup>.

Nous avons choisi d'étudier dans ce chapitre la structure directe (*cf* **figure 3.2 (a)**) car les propriétés optiques de ses couches sont assez bien connues. Cette cellule utilise l'ITO comme électrode transparente. Entre l'électrode et la couche active, se trouve une couche de PEDOT : PSS (poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrène sulfonates de sodium utilisée pour bloquer la diffusion des électrons dans l'ITO. La couche active utilisée est le système P3HT : PCBM que nous avons étudié au chapitre précédent (*cf* **figure 3.2 (b)**). Enfin l'électrode opaque est en aluminium.

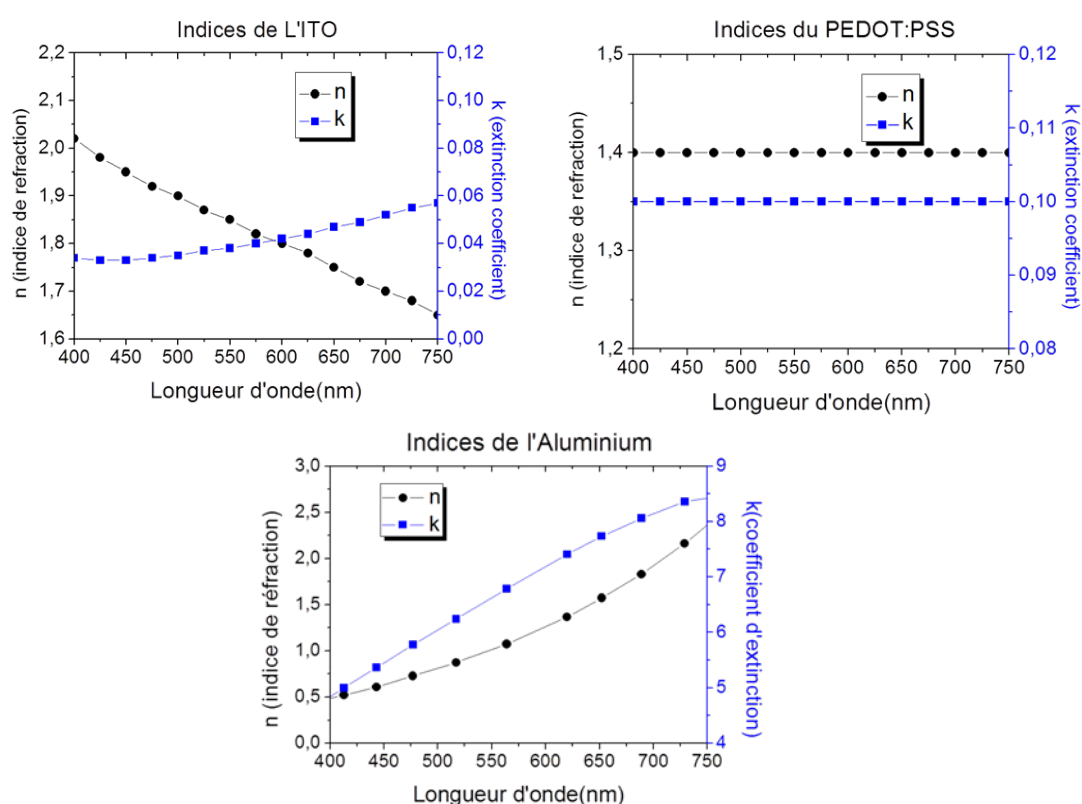


**Figure 3.2.** **a.** Schéma de la cellule solaire étudiée dans ce chapitre. **b.** Formules chimiques des polymères utilisés dans les couches de la cellule.

Les épaisseurs des couches d'ITO, PEDOT : PSS et aluminium resteront fixes dans ce chapitre. Elles correspondent aux épaisseurs traditionnellement utilisées dans la fabrication des cellules dans notre laboratoire.

### ➤ Indices optiques des différents matériaux

Nous allons présenter ici les indices optiques que nous allons utiliser pour l'étude numérique de la cellule. L'indice de réfraction complexe de l'ITO et du PEDOT : PSS ont été tirés de la littérature<sup>6</sup> et ceux de l'aluminium tirés d'une base de données sur le site *Refractive index info*. Les indices du P3HT : PCBM ont été présentés au chapitre précédent (page 53).



**Figure 3.3 :** Indices optiques des matériaux utilisés pour les simulations numériques

Notons que les valeurs des indices présentés ici ne sont valables que pour les couches pour lesquelles ils ont été mesurés. Nous considérerons ici qu'ils sont assez représentatifs des différents matériaux compte tenu des valeurs présentées dans la littérature<sup>7-9</sup>. Les indices des couches de PEDOT : PSS et de l'ITO seront cependant mesurés et présentés à la fin de ce chapitre.



## 3.2. Etude de la cellule à base d'ITO nanostructuré

### 3.2.1. Architecture de cellule solaire à CP

Nous avons vu au chapitre précédent que la structuration d'une couche de P3HT : PCBM sous forme de membrane à cristal photonique pouvait permettre d'exciter des modes résonants qui, dans certaines conditions, pouvaient apporter un gain d'absorption significatif sur une partie du spectre utile. Pour intégrer ce concept à une cellule totale, il faut maintenant prendre en compte les perturbations que les autres couches sont susceptibles d'apporter au comportement optique de la membrane à CP.

#### ➤ *Choix de la couche à CP*

A priori, la continuité du travail serait la structuration de la couche active de la cellule comme dans le cas de la membrane à CP. L'idée a effectivement été développée par plusieurs équipes ces dernières années<sup>6,10-13</sup>. Il n'existe cependant pas à l'heure actuelle de solutions technologiques simples et à bas coût pour intégrer un cristal photonique au sein de la couche active d'une cellule solaire organique. Toutefois, la structuration périodique de couches actives en polymères dans une cellule fonctionnelle a pu être réalisée avec succès, notamment grâce à la nano-impression<sup>10</sup>.

Notre choix s'est porté sur l'électrode d'ITO. Par la suite, c'est au voisinage de l'interface ITO/verre que nous souhaitons intégrer des CP sous forme de structures auto-assemblées (**Chapitre 4**). La couche étant relativement proche de la couche active (séparés par 35 nm de PEDOT : PSS), sa structuration peut agir sur la répartition du champ électromagnétique dans l'ensemble des couches, et notamment dans le matériau actif qui nous intéresse. Structurer l'ITO peut présenter plusieurs avantages :

- Le matériau possède un indice de réfraction relativement élevé (*cf* **figure 3.3**) sur la gamme spectrale utile, comprise entre [400nm-750nm]. Ainsi, une structuration ITO/air peut permettre d'obtenir un contraste d'indice suffisamment élevé pour créer un cristal photonique ( $\Delta n \sim 1$ ).
- La structuration au voisinage ITO/verre permet de découpler au maximum les effets optiques et électriques dans la couche active susceptibles d'être modifiés par la structuration.

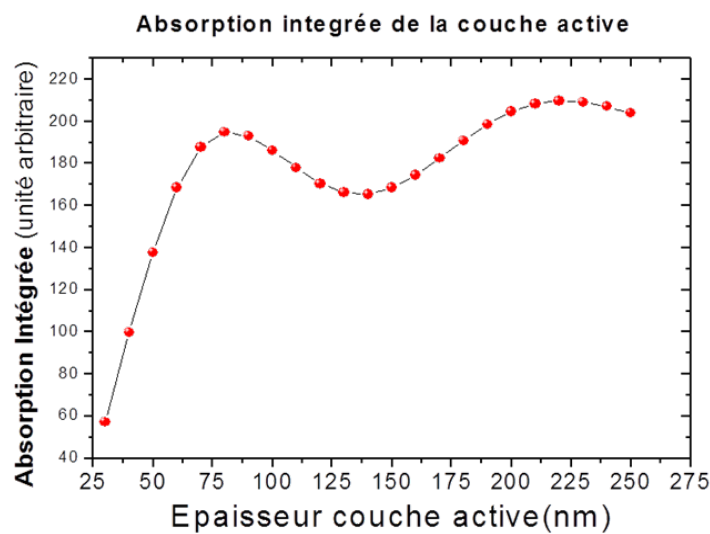
- La cellule étant éclairée du côté ITO, la structuration peut générer un effet anti-reflet à l'interface entre le verre et l'ITO, ce qui permet potentiellement à plus d'énergie d'entrer dans la cellule.

➤ *Réduction de l'épaisseur de la couche active*

Dans les cellules solaires, le transport des charges libres jusqu' aux électrodes est limité par leur longueur de diffusion dans le semi-conducteur. Si pour les matériaux tels que le silicium cristallin (c-Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs), les mobilités sont très élevées, elles sont très faibles en comparaison aux semi-conducteurs organiques. En conséquence, dans une couche de matériau dont l'épaisseur est plus grande que la longueur de diffusion des charges, celles qui sont générées trop loin des électrodes ont une faible probabilité d'être collectées. Dans le P3HT :PCBM, on considère que la longueur de diffusion des charges n'excède pas 100nm<sup>15</sup>. Ainsi, il existe un réel intérêt à réaliser des dispositifs dont l'épaisseur de la couche active est très faible.

Nous avons calculé l'absorption dans la couche active, intégrée sur tout le spectre, en fonction de son épaisseur (*cf* **figure 3.4**). En regardant l'évolution de 25 nm à 250 nm, on remarque tout d'abord que l'évolution n'est pas linéaire. L'absorption croît très rapidement, pour atteindre un premier maximum pour une épaisseur de 80 nm. Elle décroît ensuite légèrement, pour revenir à un maximum à 225 nm. Ce comportement peut être expliqué par les phénomènes d'interférences liés aux ondes réfléchies aux différentes interfaces de la cellule. Un maximum d'intensité lumineuse peut être obtenu pour une épaisseur qui donne lieu à des interférences constructives dans la couche active, tandis que des interférences destructives peuvent dégrader l'absorption pour une couche d'épaisseur différente. Ce phénomène a une grande importance dans l'élaboration des cellules solaires organiques et plusieurs auteurs notent généralement qu'il existe au moins deux optimums d'épaisseurs de couche active qui maximisent les performances de leurs dispositifs<sup>16,17</sup>. En effet, comme le courant de court circuit est directement proportionnel à la quantité de lumière absorbée<sup>18</sup> (ou absorption intégrée), il est commun de se placer à une épaisseur de travail se trouvant autour de 70 nm ou 200 nm. Ce choix s'explique par les hauts coefficients d'extinction que possèdent généralement les semi-conducteurs organiques. Notons que les électrodes opaques utilisées dans les dispositifs jouent un rôle de miroir, si bien que l'épaisseur « optique » du matériau peut être considérée le double de son épaisseur physique.

L'objectif visé par la structuration de l'ITO est de pouvoir travailler à couche active ultrafine en profitant des résonances du cristal photonique pour générer de l'absorption supplémentaire sur tout le spectre utile. Cette approche, qui consiste à augmenter la densité d'états photoniques du matériau actif pour augmenter le nombre de résonances auxquelles la lumière incidente peut se coupler, a été décrite dans plusieurs travaux théoriques que nous avons mentionnés dans le premier chapitre<sup>19-21</sup>. Notons que ces auteurs travaillent cependant avec des épaisseurs de couche active extrêmement faibles (5-10 nm), ce qui est difficilement envisageable dans la pratique. Pour que notre structuration ait un effet significatif, mais reste réaliste, nous nous placerons à une épaisseur de couche active de 50 nm.

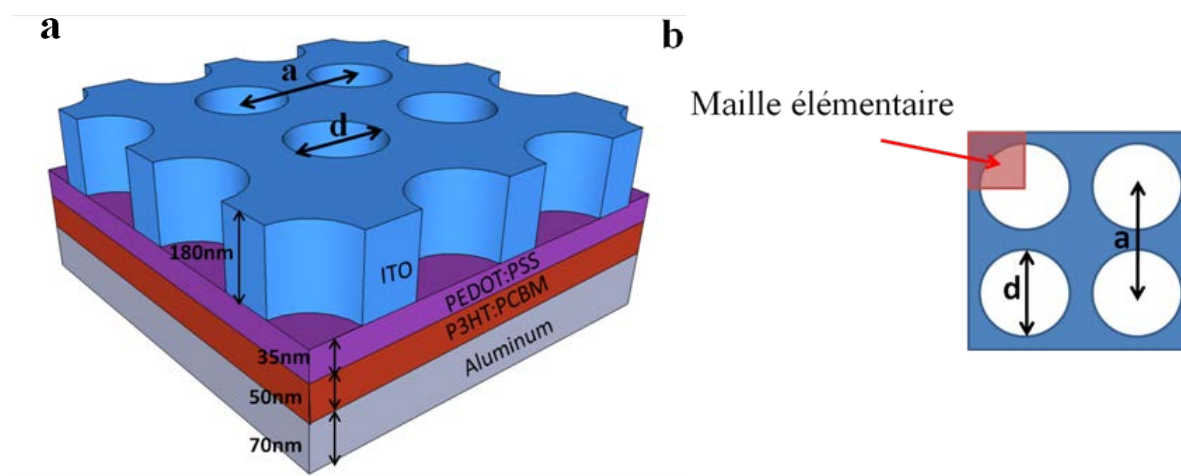


**Figure 3.4.** Evolution de l'absorption dans la couche active en P3HT : PCBM dans la cellule en fonction de son épaisseur.

### ➤ Paramètres du CP

De la même manière que pour la membrane à CP dans le chapitre précédent, la structuration de l'ITO se présente ici sous la forme de trous d'airs dans le matériau (cf **figure 3.5**). Cependant, nous remplaçons ici la symétrie hexagonale par une symétrie carrée. De cette manière, le motif élémentaire requis pour simuler la structure infinie dans le plan de périodicité est plus petit et par conséquent, les temps de calculs plus courts. L'épaisseur de la couche d'ITO est constante. Les paramètres du cristal photonique, tels que la période  $a$  et le diamètre des trous  $d$ , seront variables. Nous raisonnerons cependant en terme de facteur de remplissage en air  $ff_{air}$ , défini comme la surface occupée par les trous d'air dans la couche d'ITO.

La couche d'ITO est supportée par un substrat de verre d'épaisseur 1 mm (qui n'est pas représentée sur le schéma ci-dessous pour plus de clarté). La couche de verre sera bien prise en compte dans les simulations, pour modéliser les effets qui interviennent de l'interface avec l'ITO. En revanche, elle sera considérée infinie dans notre modèle.



**Figure 3.5 :** **a.** Schéma de la cellule nanostructurée. L'électrode d'ITO contient un réseau périodique de trous d'airs à maille carrée. Les épaisseurs des couches respectives sont notées sur le schéma. **b.** Maille élémentaire utilisée pour les simulations numériques (en rouge) de type FEM : la symétrie est carrée,  $a$  est la période et  $d$  le diamètre des trous.

### 3.2.2. Etude préliminaire : prise en compte de l'absorption uniquement dans la couche active.

Dans une première partie de cette étude, nous allons nous intéresser au cas où l'absorption dans les différentes couches est négligée, et nous ne prendrons en compte que l'absorption

dans la couche active. Ceci permet dans un premier temps de simplifier l'étude de ce type d'architecture et d'étudier un système optique intermédiaire entre la membrane à CP et la cellule solaire à CP. Si l'on regarde les coefficients d'extinction de l'ITO, du PEDOT : PSS, on constate qu'ils sont assez faibles ( $k < 0.1$ ). L'aluminium possède un fort coefficient d'absorption, mais la lumière ne pénètre pas ou peu dans l'électrode, du fait de son faible indice optique  $n$ . Nous verrons par la suite que cette approximation des indices ne permet pas de décrire réellement le comportement du système mais cela va dans un premier temps faciliter l'étude des propriétés du CP pour l'amélioration de l'absorption dans la couche active.

Les paramètres numériques utilisés pour calculer l'absorption dans la couche active sont les mêmes qu'au chapitre précédent. Une onde plane est injectée en incidence normale et l'absorption est obtenue en effectuant un bilan d'énergie entre la puissance lumineuse transmise et la puissance réfléchie par la cellule.

➤ *Calcul du diagramme 2D et du nombre de modes de CP*

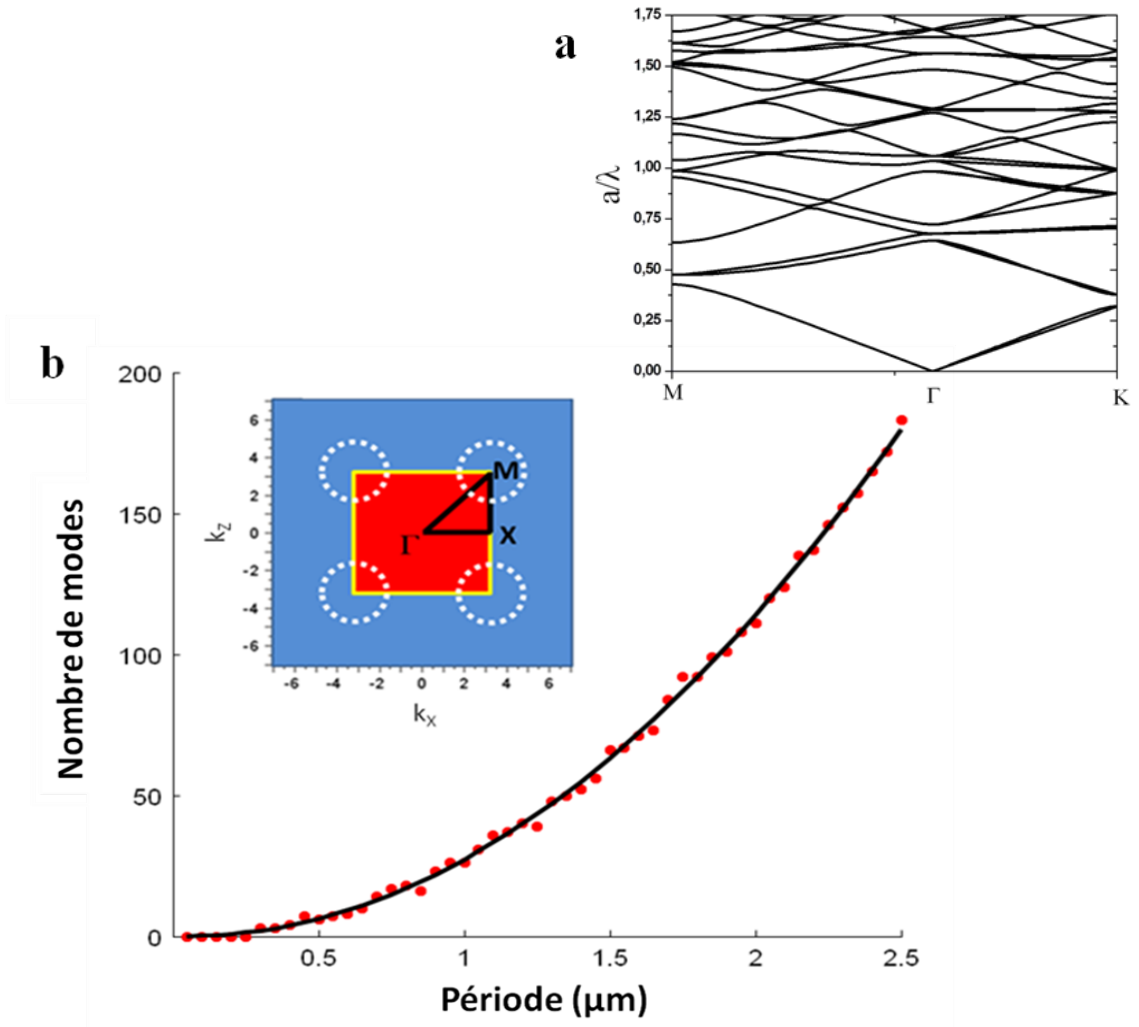
Dans l'optique d'obtenir un gain d'absorption maximum sur tout le spectre grâce à la structuration, il est nécessaire que celle-ci contienne une densité d'états optiques maximale. En effet, on peut supposer que plus ceux-ci sont nombreux, plus la probabilité que l'onde incidente se couple à ces modes devient importante. Pour étudier cet aspect, nous avons donc cherché à augmenter le nombre de modes résonants du CP.

Pour cela, nous avons calculé le diagramme de bande 2D du CP en utilisant la méthode de l'indice effectif (cf **chapitre 2**) en tenant compte des couches de P3HT : PCBM et de PEDOT : PSS. En effet, nous avons calculé le mode fondamental ( $n_{eff}$ ) du multicouche verre/ITO/PEDOT:PSS/Couche Active qui permet de prendre en compte dans notre calcul le confinement de la lumière dans la direction hors plan. Cette méthode permet donc de transformer notre problème 3D en problème 2D.

Le diagramme est présenté sur la **figure 3.6 (a)**. Il est donc possible de compter le nombre de modes qu'il existe dans un intervalle de longueur d'onde donné pour chaque valeur de  $a$ . Pour  $ff_{air}=0.45$ , nous avons donc compté le nombre de modes présents au point  $\Gamma$  pour  $\lambda$  compris entre [400nm-700nm] pour des périodes  $a$  variant de 200nm à 1500nm et nous avons reporté le résultat sur le graphe de la **figure 3.6 (b)**. On constate que, selon le fit parabolique

représenté sur la figure, le nombre de modes croît rapidement en  $a^2$ . Cette évolution parabolique du nombre de modes est due à la taille de l'intervalle  $\lambda$  qui est proportionnel à  $a$  et au nombre de modes qui augmente plus vite que  $a$ . Fixons une direction, par exemple  $[\Gamma M]$ .

Si  $a$  est grand devant  $\lambda$ , on peut faire une analogie avec une cavité linéaire de longueur  $L$  proportionnelle à  $a$ . Dans une telle cavité, deux modes ont leurs fréquences séparées de  $c/2L$ , et donc la densité de modes augmente proportionnellement à  $a$ . On peut faire ce raisonnement dans toutes les directions (où l'on se ramène toujours à une cavité linéaire). D'où la parabole en  $a^2$ .



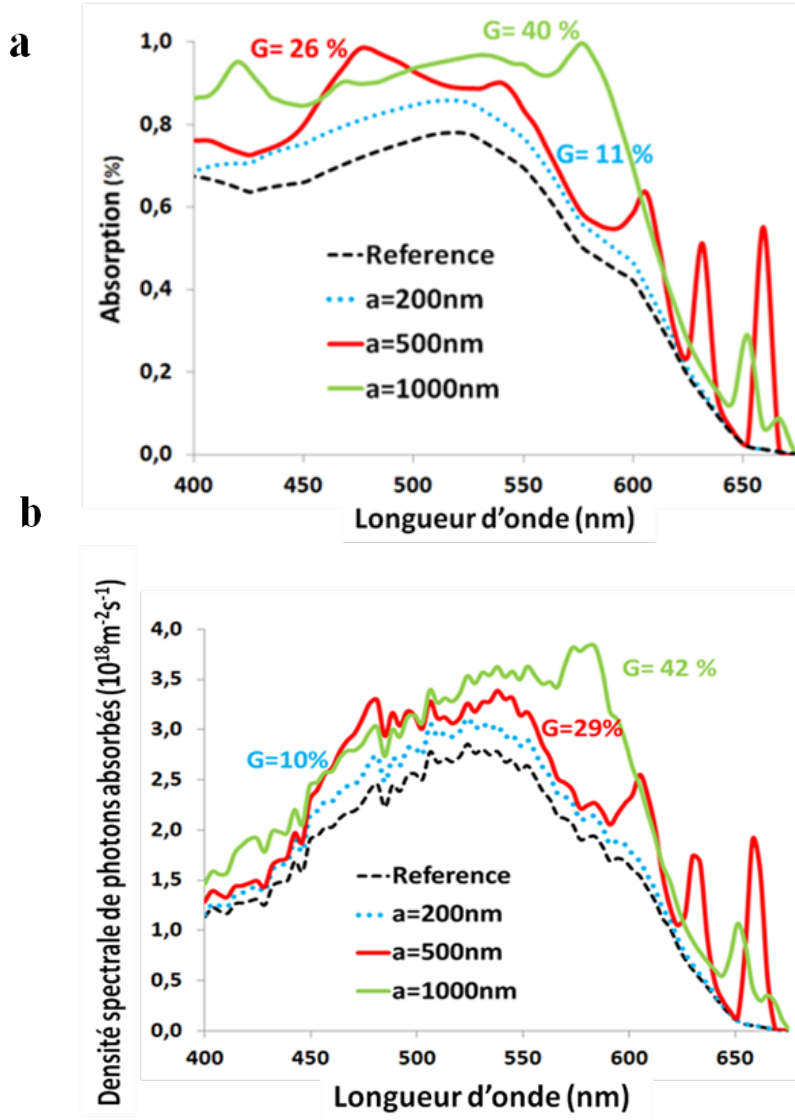
**Figure 3.6 :** **a.** Diagramme 2D du PC obtenu en utilisant la méthode de l'indice effectif. **b.** Nombre de modes de CP en  $k=\Gamma$  sur la plage de longueurs d'ondes [400 nm-700 nm] en fonction de la période  $a$  pour un facteur de remplissage en air de 40%. La zone de Brillouin  $\Gamma XM$  correspondant à la maille carrée est également représentée.

➤ *Etude fréquentielle de la cellule nano-structurée*

Nous avons calculé les spectres d'absorption de la cellule nanostructurée pour plusieurs valeurs de période  $a$ , avec  $ff_{air}=0.44=cte$ . Ils sont présentés et comparés à la référence sur la **figure 3.7 (a)**. En examinant le profil de ces spectres, on distingue deux régimes :

- **Pour les faibles valeurs de périodes ( $a \leq 200nm$ )**, le spectre d'absorption est très peu modifié par rapport à la référence. Ceci s'explique par le petit nombre de modes de CP comme le montre la **figure 3.6 (b)**. Cependant, un léger gain d'absorption est observé sur toute la gamme d'absorption. Il est relié à une baisse de l'indice de réfraction effectif de la couche d'ITO (trous d'airs), qui entraîne une baisse de la réflectivité à l'entrée de la cellule.

- **Pour les plus hautes valeurs de périodes ( $a \geq 200nm$ )**, on observe des pics d'absorption sur toute la gamme d'absorption [400-700] nm. Ces pics sont la conséquence du couplage de l'onde incidente avec les modes résonants de la structure. Le nombre de modes (cf **figure 3.6 b**) croît à mesure que  $a$  augmente, ce qui a pour conséquence d'améliorer globalement l'absorption sur tout le spectre. Pour le vérifier, nous avons calculé le gain d'absorption (noté  $G$  sur la **figure 3.7**) pour plusieurs valeurs de  $a$ . Celui-ci est obtenu en calculant le rapport de l'absorption sur tout le spectre de la cellule structurée sur l'absorption de la cellule non structurée. On constate qu'en effet que le gain est de plus en plus élevé lorsqu'on augmente la période ( $G=11\%$  pour  $a=200$  nm et  $G=40\%$  pour  $a=1000$  nm).



**Figure 3.7.** a. Spectres d'absorption de la cellule nano-structurée pour différentes valeurs de  $a$  lorsque seule la couche active absorbe et pour  $ff_{\text{air}}=0.45$ . Le graphe présente le gain  $G$  calculé pour chaque valeur de  $a$ . b. Spectres d'absorption corrélés à l'irradiance spectrale du soleil (AM 1.5).

Pour obtenir un résultat plus réaliste, nous avons recalculé les spectres d'absorption pondérés par le spectre AM 1.5 selon :

$$\frac{\lambda}{hc} I_{AM1.5} A(\lambda) \quad [3.1]$$

où  $h$ ,  $c$  et  $\lambda$  sont respectivement la constante de Planck, la célérité de la lumière dans le vide et la longueur d'onde du rayonnement.  $I_{AM1.5}$  est l'irradiance spectrale exprimée en  $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ . Ces spectres correspondent à la densité de photons absorbés par la couche photo-active.



Comme le montre la **figure 3.7 (b)**, le gain pondéré par AM 1.5 diffère très peu du gain non pondéré de la **figure 3.7 (a)**.

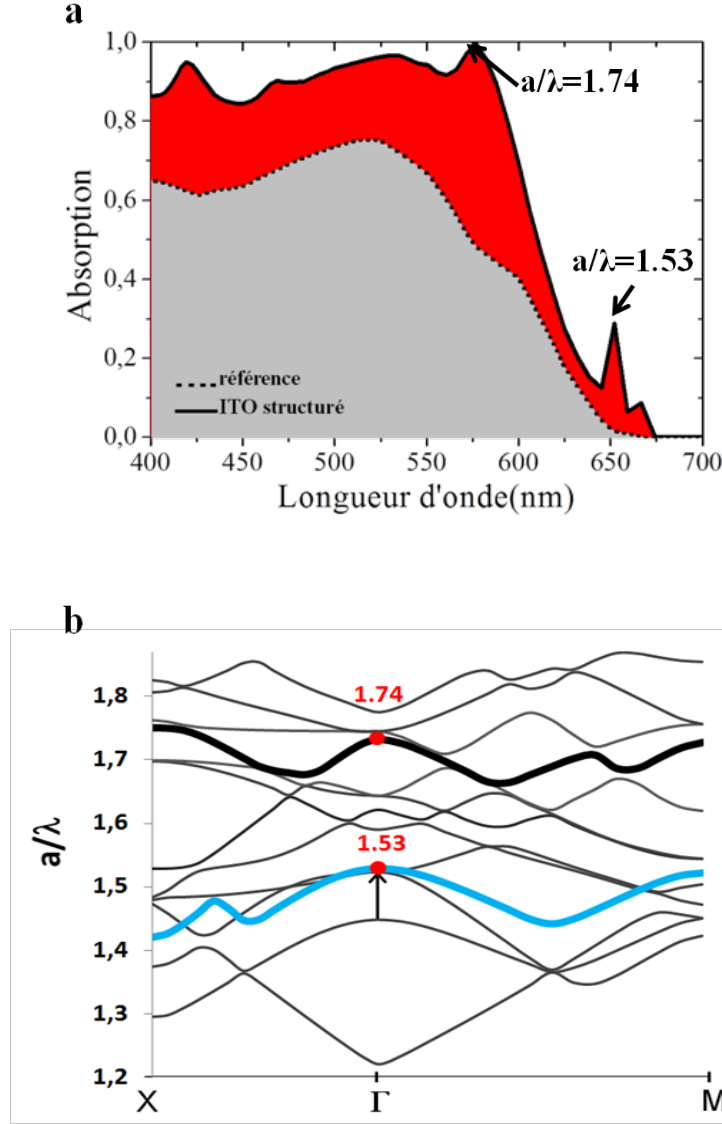
Si l'on s'intéresse de plus près à la **figure 3.7 (a)**, on constate que les résonances sont présentes sur toute la gamme spectrale utile. Les caractéristiques de ces pics peuvent être expliquées en considérant les conditions de couplage évoquées au chapitre 2. Dans la gamme de forte absorption du matériau, i.e. de 400 à 600 nm, les pics observés sont relativement larges et la durée de vie des photons dans le milieu absorbant est courte ( $Q_{\text{abs}} < Q_{\text{PC}}$ ). En fonction du facteur de qualité des modes résonants, ces pics peuvent apparaître distinctement dans le spectre d'absorption ou être presque indiscernables ( $\lambda \in [450-550]$  nm). Dans la gamme de plus faible absorption, i.e. de 600 à 750 nm, les pics sont généralement plus étroits car la durée de vie des photons dans le matériau est beaucoup plus longue ( $Q_{\text{abs}} > Q_{\text{PC}}$ ). Ces résonances très étroites et de forte amplitude, ne contribuent que modestement au gain d'absorption global même si l'on peut remarquer qu'à 650 nm l'absorption est multipliée par un facteur 36. A certaines longueurs d'ondes, on observe des résonances relativement larges qui apportent un gain localement très significatif. Par exemple, pour  $a=1000$  nm, le pic situé à 575 nm permet de doubler l'absorption là où le coefficient d'extinction du matériau reste assez élevé.

➤ **Diagramme de bande de la structure pour  $a=1000$  nm**

Nous voulons maintenant faire le lien entre les pics observés dans les spectres d'absorption et le diagramme de bande du CP. La **figure 3.8 b** présente le diagramme de bande 2D d'un CP infini pour les paramètres  $a=1000\text{nm}$  et  $ff_{\text{air}}=0.45$ . L'indice effectif a été calculé pour un multicouche ITO/PEDOT/P3HT:PCBM à  $\lambda=575$  nm ( $n_{\text{eff } 575}$ ).

Le mode de CP associé à la résonance à  $\lambda=575$  nm peut être observé pour une fréquence réduite  $a/\lambda = 1.74$  dans le diagramme de bande (bande épaisse en noir). A  $\lambda=650$  nm, on observe une autre résonance (cf **figure 3.7a**) dans le spectre d'absorption. Cependant, à cause de la dispersion (en longueur d'onde) des indices des matériaux, les diagrammes de bande à  $\lambda=575$  nm et  $\lambda=650$  nm ne sont pas identiques et doivent être calculés pour  $n_{\text{eff } 575}$  et  $n_{\text{eff } 650}$ . Nous avons donc recalculé et ajouté la bande associée au mode excité à  $\lambda=650$  nm au diagramme (représentée en bleue). La fréquence réduite associée  $a/\lambda = 1.54$  est observée pour  $a/\lambda=1.53$  dans le diagramme, ce qui est en bon accord.

Notons qu'il est difficile d'identifier précisément tous les modes associés aux autres résonances présentes dans le spectre d'absorption pour les plus courtes longueurs d'ondes, car la densité de mode croît fortement avec  $a/\lambda$ .



**Figure 3.8.** **a.** Spectre d'absorption de la cellule nano-structurée (trait plein) pour  $a=1000$  nm et  $ff_{\text{air}}=0.45$ . Les fréquences réduites permettant d'associer les résonances au diagramme de bande à  $\lambda=575$  nm et  $\lambda=650$  nm sont notées sur la figure. **b.** Diagramme de bande du CP 2D calculé pour  $n_{\text{eff } 575}$ ,  $a=1000$  nm et  $ff_{\text{air}}=0.45$ . La bande en bleu correspond au diagramme calculé pour  $n_{\text{eff } 650}$ .

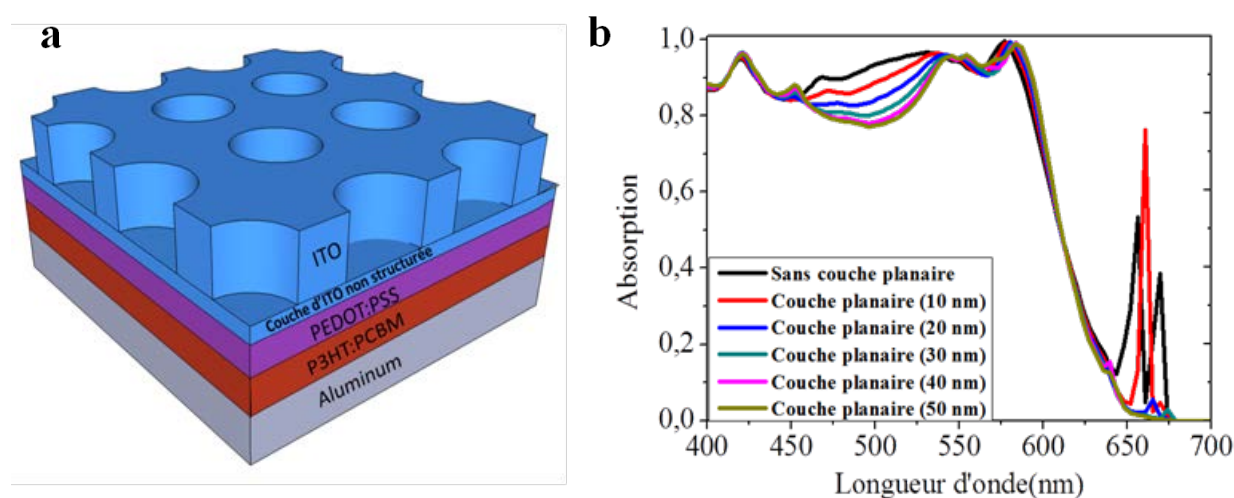
Cette étude nous a montré que le CP permet d'obtenir un gain de 40% par rapport à la cellule de référence (cf **figure 3.8**) si l'on considère que les autres couches sont transparentes. Mentionnons que la distribution d'excitons créés dépend du système interférentiel constitué par le multicouche. Ainsi, une optimisation optique complète nécessiterait de trouver le système interférentiel maximisant le gain d'absorption dans la couche active. Notons que

L'insertion d'une couche supplémentaire pouvant servir d'« espaceur » optique<sup>6</sup> pourrait aussi être envisagée mais ne sera pas abordée ici.

### ➤ Introduction d'une couche planaire d'ITO

La structuration de la couche d'ITO est de façon évidente un facteur limitant pour la collection des charges. En effet, l'introduction de trous d'air aurait pour effet de réduire la conductivité de l'anode ainsi que la surface de contact entre l'ITO et la couche de PEDOT : PSS. L'efficacité de collection, et par conséquent, le rendement de la cellule serait affecté. Pour pallier à ce problème, une solution serait de laisser une fine couche d'ITO planaire entre la couche de PEDOT : PSS et l'électrode structurée<sup>18</sup> (cf **figure 3.9(a)**).

Nous avons donc fait varier l'épaisseur d'une couche non structurée et analysé l'impact sur le spectre d'absorption pour  $a=1000$  nm et  $ff_{air}=0.45$ . Notons que la somme des épaisseurs des couches (planaires et structurée) reste de 180 nm. Les spectres sont présentés sur la **figure 3.9 (b)** pour des épaisseurs allant de 0 à 50 nm par pas de 10 nm. Nous constatons que les caractéristiques des spectres sont peu modifiées quelle que soit l'épaisseur de la couche. On remarque cependant que l'absorption est légèrement dégradée de 450 nm à 550 nm. On peut supposer que dans cette gamme de longueur d'onde, le champ électrique est redistribué de manière défavorable dans la couche active par rapport au cas où toute la couche est structurée.



**Figure 3.9.** a. Schéma de la cellule avec une partie de la couche d'ITO structurée et une partie non structurée (planaire) d'épaisseur X. b. Spectres d'absorption pour différentes épaisseurs de couche d'ITO planaire, pour  $a=1000$  nm et  $ff_{air}=0.45$

On peut donc considérer que la couche planaire nuit peu à l'efficacité de la structuration. Pour une couche de 50 nm par exemple, le gain par rapport à la référence reste à 32%, contre 40% sans couche planaire. Dans la suite, nous ne considérerons pas l'introduction de la couche planaire, mais nous avons montré que c'est une solution envisageable pour s'affranchir du problème de la collection des charges.

### 3.3 Prise en compte de l'absorption de toutes les couches et optimisation du gain

Dans la partie précédente nous avons considéré que l'unique couche absorbante était la couche active. Nous allons maintenant étudier l'influence des pertes par absorption dans les autres couches de la cellule.

#### 3.3.1 Calcul de l'absorption spécifique

Jusqu'à présent, nous avons obtenu les spectres d'absorption en effectuant un bilan d'énergie sur la transmission et la réflexion. Si l'on prend en compte le coefficient d'extinction de tous les matériaux de la cellule, cette méthode ne permet pas de distinguer la part d'énergie absorbée par chaque couche. Par contre, il est possible d'obtenir la puissance dissipée (ou absorption) dans un volume  $V$  de matériau diélectrique à pertes, en utilisant la relation :

$$A(\lambda) = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon_r(\lambda)) \iiint_V |E(r, \omega)|^2 dV \quad [3.2]$$

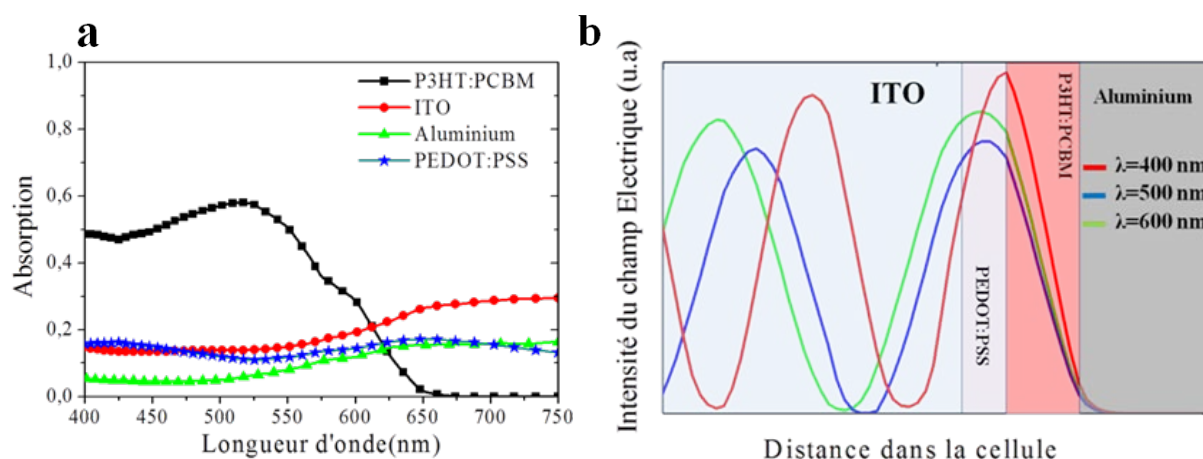
Ici,  $E(r, \omega)$  est l'amplitude du champ électrique dépendant de la position spatiale  $r$  et de la pulsation  $\omega$  de l'onde incidente.  $\text{Im}(\epsilon_r(\lambda))$  est la partie imaginaire de la permittivité relative du matériau considéré et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

#### 3.3.2 Etude de la cellule non structurée

Nous voulons nous intéresser dans un premier temps à l'absorption des couches de la cellule de référence (lorsque la couche d'ITO n'est pas structurée) pour une épaisseur de couche active de 50 nm. Le graphe de la **figure 3.10(a)** présente la part d'énergie absorbée respectivement par la couche active, la couche d'interface (PEDOT : PSS) et les électrodes. On constate que les proportions de lumière absorbées par le PEDOT : PSS, l'aluminium et l'ITO ne sont pas négligeables. Elles représentent en effet 45% de l'absorption totale. Si l'on

compare les coefficients d'extinction  $k$  des matériaux (cf **figure 3.3**), on s'aperçoit que ceux des couches non photo-actives ont des valeurs bien inférieures à celui du P3HT : PCBM dans la gamme [400-600] nm. En effet,  $k_{\text{P3HT:PCBM}} \sim 0.5$  tandis que  $k_{\text{PEDOT:PSS}} \sim 0.1$  et  $k_{\text{ITO}} \sim 0.05$ . Ces différences entre les coefficients d'extinction et les épaisseurs respectives des matériaux ne peuvent pas à elles seules expliquer les différences d'énergie absorbée.

Ces différences trouvent leur origine dans la distribution du champ dans la cellule. Nous avons tracé le profil de l'intensité du champ dans les couches de la cellule pour les longueurs d'onde de 400, 500 et 600 nm (cf **figure 3.10 (b)**). On peut observer, par exemple, qu'un des maxima du champ est localisé autour de la couche de PEDOT : PSS, ce qui lui confère une part d'absorption significative.



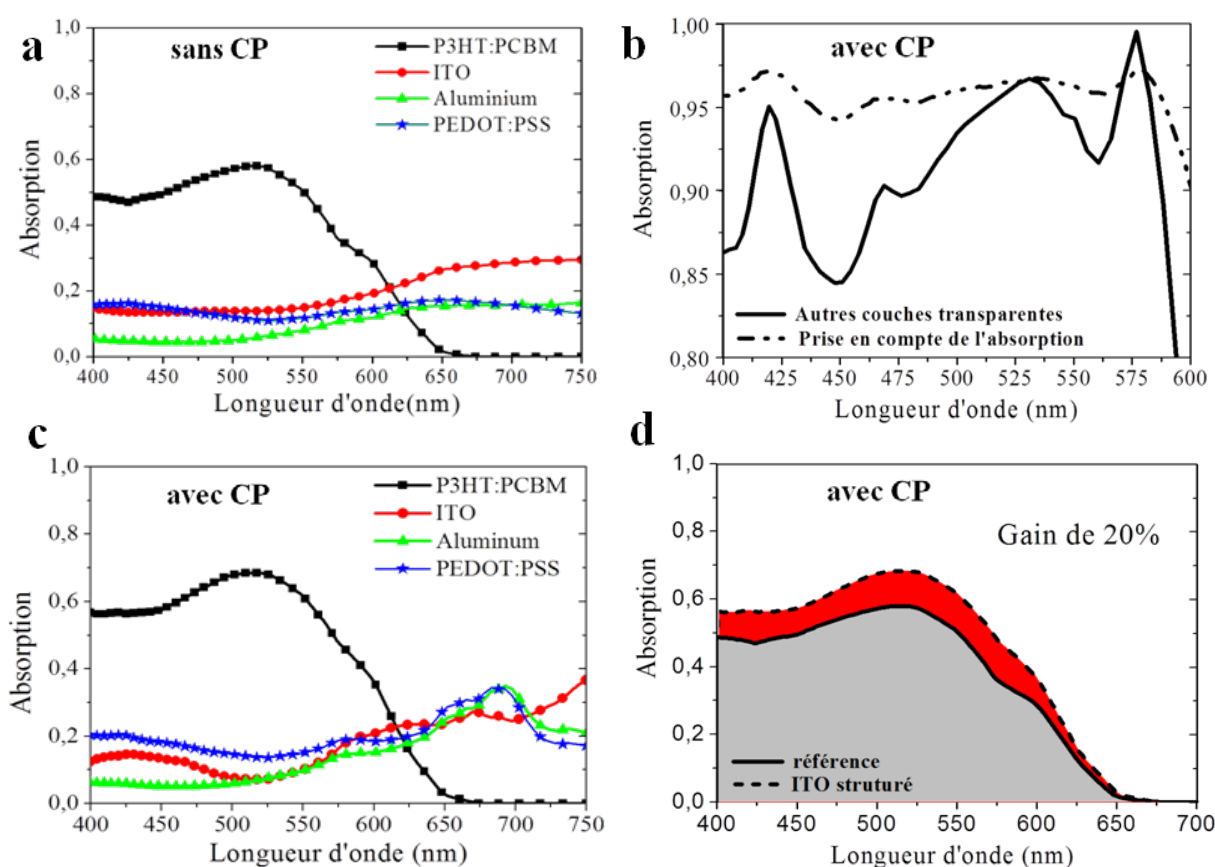
**Figure 3.10.** a. Absorption calculée dans les différentes couches de la cellule non structurée. b. Profil de l'intensité du champ électrique dans la direction de l'empilement de la cellule pour les longueurs d'onde de 400, 500 et 600 nm.

### 3.3.3 Impact de l'absorption des différentes couches sur le piégeage de la lumière dans la couche active

Cette fois nous allons prendre en compte à la fois toutes les absorptions et le cristal photonique. La **figure 3.11 (b)** montre l'absorption totale pour toutes les couches et la compare au cas où seule la couche active absorbe. Nous observons que l'absorption totale est évidemment supérieure et que la position spectrale des résonances est très légèrement modifiée. Cela est dû au fait que  $\text{Im}(n) \ll \text{Re}(n)$  pour tous les matériaux. En première approximation, les résonances sont simplement élargies ( $\lambda=420$  nm et  $\lambda=575$  nm par exemple) et celles associées à un faible facteur de qualité deviennent à peine visibles. À  $\lambda=575$  nm,

l'amplitude du pic est fortement réduite, ce qui se traduit par une plus faible absorption lorsque tous les coefficients d'extinction sont pris en compte.

La **figure 3.11** (c) montre les absorptions spécifiques de chaque couche en présence de CP. On observe des pics dans l'ITO, le PEDOT : PSS et l'aluminium mais pas dans la couche active, qui semble avoir un comportement non résonant similaire à la cellule de référence (*cf* **figure 3.11** (d)). En conséquence, le gain dans la couche active est fortement réduit par rapport au cas où les couches sont considérées transparentes. Il passe de 40% à 20%.



**Figure 3.11.** a. Absorption calculée dans les différentes couches de la cellule non structurée. b. Absorption de la cellule quand seule la couche active absorbe (trait plein) et absorption totale par l'ensemble du multicouche (traits pointillés). c. Absorption calculée dans chaque couche de la cellule à CP. d. Comparaison de l'absorption dans la couche active par la cellule de référence et la cellule à CP. La prise en compte de l'absorption dans toutes les couches fait chuter le gain d'absorption apporté par le CP.

### 3.3.4. Optimisation du gain d'absorption

Maintenant que nous avons étudié les phénomènes d'absorption résonante en détail pour des paramètres géométriques  $a$  et  $ff_{air}$  donnés, nous allons tenter de déterminer quel peut être le couple de ces paramètres qui maximise le gain d'absorption.

#### ➤ *Influence de la période et du facteur de remplissage en air*

Dans un premier temps, nous voulons regarder l'influence du facteur de remplissage en air et de la période sur le gain d'absorption. Pour ce faire, nous avons fait varier systématiquement ces paramètres et calculé les gains d'absorption (pondérés par le spectre AM 1.5) de la cellule structurée par rapport à la cellule de référence.

Le facteur de remplissage en air varie de 20% à 75% (valeur maximale possible avec une maille carrée) et la période de 800 nm à 1200 nm par pas de 50 nm. Les résultats sont présentés sous forme de carte 2D où la valeur du gain est tracé en fonction de  $a$  et  $ff_{air}$  (cf **figure 3.12**). Par souci de comparaison, nous avons calculé le gain dans les deux cas suivants : - seule la couche active absorbe (cf **figure 3.12 (a)**) - tous les coefficients d'extinction sont pris en compte (cf **figure 3.12 (b)**).

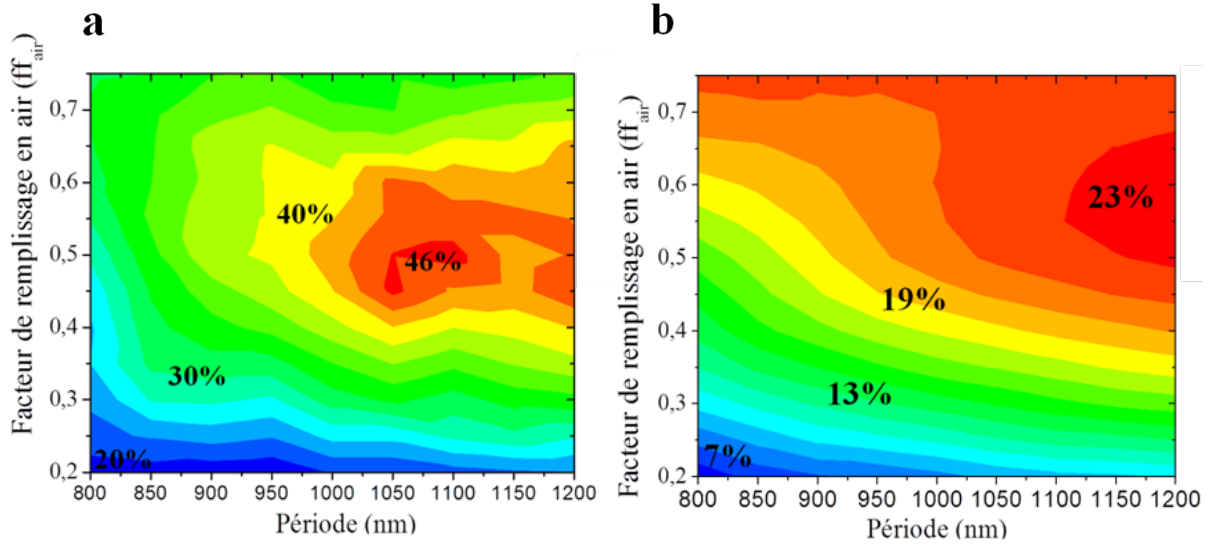
Si l'on s'intéresse au premier cas (**a**), on peut tout d'abord remarquer que le gain dépend fortement des deux paramètres  $a$  et  $ff_{air}$  :

- Pour des faibles valeurs, comprises dans l'intervalle  $ff_{air} \in [0.2-0.35]$ , le gain reste faible, et cela même lorsque la période  $a$  augmente.
- Pour des valeurs intermédiaires,  $ff_{air} \in [0.35-0.6]$ , le gain augmente fortement avec  $a$  pour atteindre un maximum autour de  $a=1000$  nm.
- Pour les hautes valeurs,  $ff_{air} \in [0.6-0.75]$ , le gain reste assez faible, même avec l'augmentation de la période  $a$ . On peut supposer que pour les hauts facteurs de remplissage, le champ électrique est réparti de manière défavorable dans la couche active, car il n'existe presque plus d'ITO.

Dans le cas où toutes les couches absorbent, on observe un comportement légèrement différent. D'une part les gains évoluent peu avec la période  $a$ . D'autre part, les valeurs maximales du gain peuvent être obtenues pour les hauts  $ff_{air}$ , et cela même pour les plus petites périodes. Cela indique que le phénomène d'absorption résonante n'est pas prédominant et que le gain trouve son origine principale dans l'effet antireflet provoqué par



la structuration de l'ITO. Il existe cependant une valeur maximale de  $G$  autour de  $ff_{air}=0.6$  et  $a=1200$  nm.



### ➤ Influence des grandes périodes

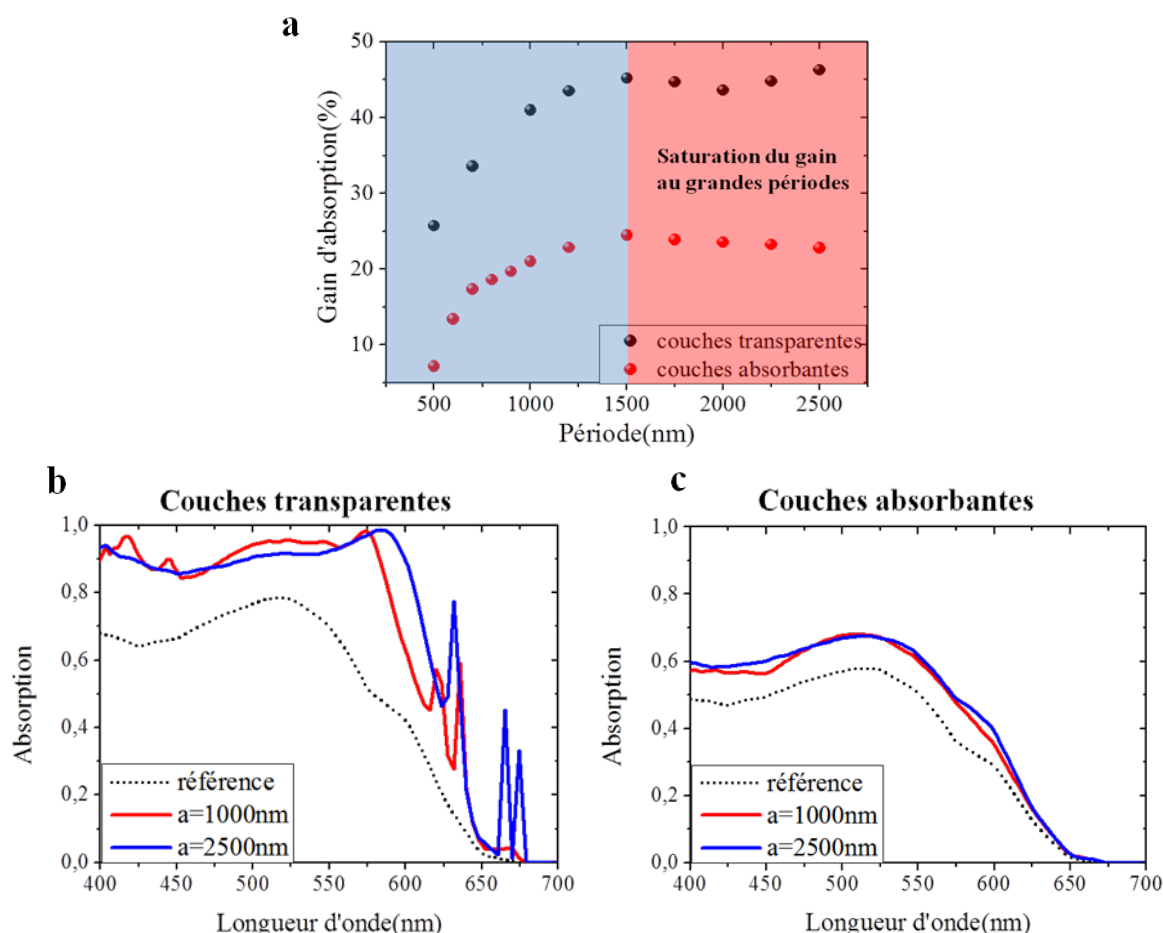
Comme nous l'avons vu, le nombre de modes au point  $\Gamma$  du diagramme de bande, et ainsi le gain d'absorption, croissent avec la période du cristal photonique. Nous cherchons maintenant une valeur critique de la période pour laquelle le gain sature ou décroît. En effet, on peut supposer que pour des très grandes périodes ( $a \gg \lambda$ ), le couplage aux modes de CP ne sera plus observé. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons augmenté la valeur de la période jusqu'à  $a=2500$  nm (limite numérique dans notre cas). Afin d'estimer quel peut être le gain maximum, nous avons fixé le facteur de remplissage en air du cristal photonique à celui qui correspond à la valeur maximale observée dans les graphes de la **figure 3.12**. Ainsi nous avons calculé le gain dans le cas où les couches sont considérées comme transparentes pour  $ff_{air}=0.5$  et dans le cas où elles sont absorbantes pour  $ff_{air}=0.6$ .

Les résultats sont présentés **figure 3.13 (a)**. On constate que dans les deux cas il existe un premier régime où le gain croît avec la période jusqu'à une valeur critique se situant autour de  $a=1500$  nm, au-delà de laquelle il semble saturer. En effet, jusqu'à  $a=2500$  nm, le gain fluctue autour de 45% dans le premier cas et autour de 25% dans le second. Ainsi, pour les grandes périodes, le régime de cristal photonique existe toujours. En revanche, au-delà de  $a=1500$  nm,



on peut supposer que le nombre de modes couplés n'augmente plus, ce qui fait saturer le gain d'absorption. Si l'on s'intéresse aux spectres d'absorption qui comparent  $a=1500$  nm et  $a=2500$  nm, en particulier celui où seule la couche active absorbe (cf **figure 3.13 (b)**), on constate qu'il existe toujours des résonances. On peut noter que dans la plage de longueurs d'ondes [400 -600] nm pour  $a=2500$  nm, on ne distingue plus les pics. On peut penser que cela vient de la densité de modes qui est très importante et qui tend à « lisser » le spectre. Ces différences liées à la valeur de la période ne sont plus observées et sont « masquées » lorsque tout le multicouche absorbe (cf **figure 3.13 (c)**).

Si les limitations numériques ne nous permettent pas de conclure sur cet aspect, nous savons néanmoins que lorsque  $a \gg \lambda$  le régime de diffraction n'existe plus. Il est possible que l'on retrouve un régime similaire à celui des petites périodes, où la couche structurée peut être vue comme une couche homogène d'indice moyen plus faible que celui de l'ITO. Il serait néanmoins intéressant de savoir jusqu'à quelle valeur de  $a$  le gain reste élevé. En effet, la valeur de la période du cristal photonique conditionne le choix des procédés technologiques pour la fabrication d'une telle structure. Notons que dans la littérature, les auteurs travaillent souvent autour de  $a \approx \lambda$  avec des structures similaires pour des applications de type piégeage de la lumière. L'étude des effets liés aux grandes périodes ouvrent donc des perspectives intéressantes en termes de fabrication.



**Figure 3.13.** a. Evolution du gain d'absorption en fonction de la période du cristal photonique. Au-delà de  $a=1500$  nm, le gain d'absorption sature dans le cas où les couches sont transparentes et où elles sont absorbantes. b. Spectres d'absorption pour  $a=1000$  nm et  $a=2500$  nm comparés à la référence dans le cas où les autres couches n'absorbent pas. c. Spectres d'absorption dans le cas où les autres couches absorbent.

### 3.3.5. Calcul du gain d'absorption avec les indices optiques mesurés par ellipsométrie

Nous avons vu que l'absorption résonante dans la couche active était fortement affectée par l'absorption dans les autres couches de la cellule. Même si celles-ci possèdent un coefficient d'extinction relativement faible, leur prise en compte réduit le gain d'absorption de moitié par rapport au cas où elles sont considérées transparentes. Aussi, on comprend que la valeur des indices utilisés pour les calculs est d'une importance cruciale pour représenter au mieux le comportement optique de la cellule. Notons par ailleurs que les indices des matériaux utilisés, notamment ceux des polymères, peuvent fortement varier selon les méthodes de synthèse. Ainsi, les valeurs rencontrées dans la littérature peuvent ne pas représenter correctement le comportement d'un matériau donné.

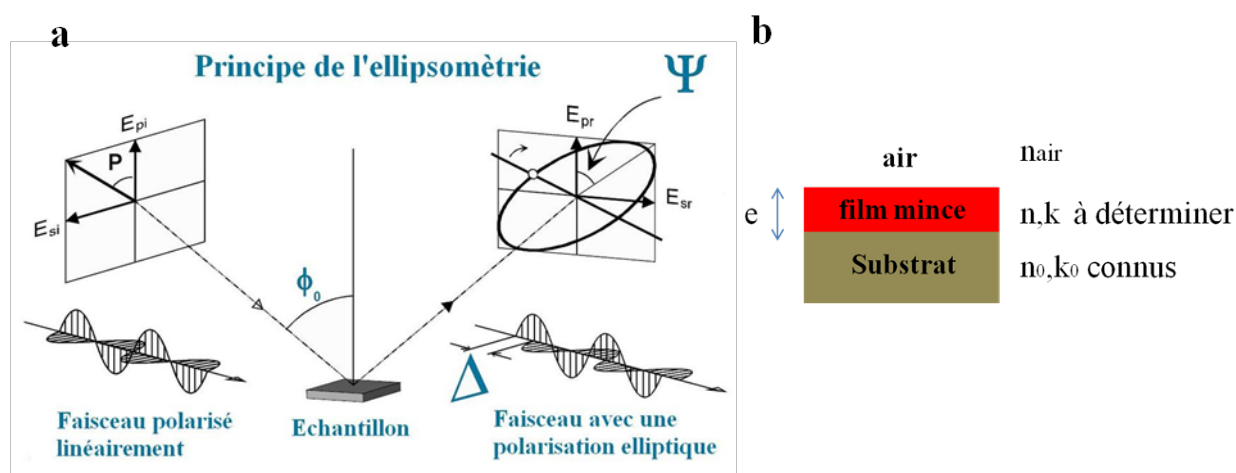
Nous avons donc décidé d'effectuer nos propres mesures sur certains des matériaux de la cellule afin de les utiliser dans les calculs d'absorption que nous comparerons aux résultats obtenus dans ce chapitre. Faute de temps, nous n'avons effectué les mesures que pour le PEDOT : PSS et l'ITO.

### ➤ Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique

Parmi les méthodes permettant de mesurer les indices de réfraction des matériaux, la plus utilisée et la plus précise est probablement l'ellipsométrie spectroscopique<sup>22,23</sup>. Un ellipsomètre mesure le changement de polarisation d'un faisceau par réflexion sur un échantillon. Il mesure le rapport  $\rho$  des coefficients de réflexions complexes  $r_s$  et  $r_p$ , qui représentent respectivement la composante de l'onde incidente parallèle au plan d'incidence et celle perpendiculaire à celui-ci (cf **figure 3.14 (a)**). Ce rapport définit les angles caractéristiques de l'ellipsométrie  $\Delta$  et  $\Psi$  et sont liés à  $\rho$  par la relation :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad [3.3]$$

où  $\tan(\Psi)$  représente le rapport des modules des coefficients de réflexion et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  le déphasage induit par la réflexion à la surface du film.



**Figure 3.14.a.** Schéma du principe de l'ellipsométrie. **b.** Modèle ellipsométrique utilisé pour déterminer les indices optiques du matériau étudié

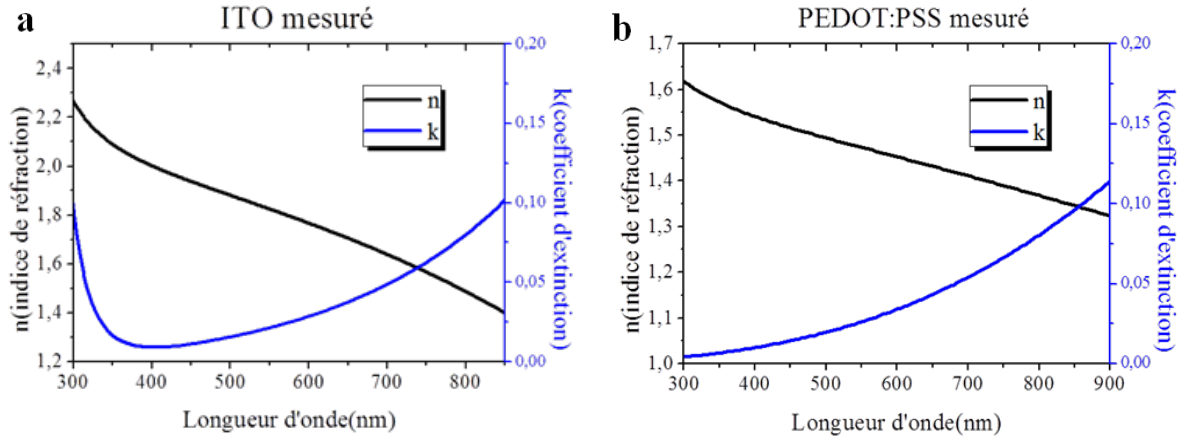
Dans la pratique, l'appareil mesure une intensité dont les coefficients  $I_s$  et  $I_c$  sont proportionnels à  $\Delta$  et  $\Psi$  :

$$I_s = \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \text{ et } I_c = \sin(2\Psi)\cos(\Delta) \quad [3.4]$$

Pour une mesure à un angle  $\Phi_0$  donné, on obtient un couple de valeur  $(I_s, I_c)$  en fonction de la longueur d'onde. Afin d'obtenir les indices de réfraction, on peut alors utiliser une méthode d'ajustement qui consiste à ajuster les points expérimentaux  $(I_s, I_c)$  en utilisant un modèle ellipsométrique décrivant les épaisseurs et la loi de dispersion analytique des matériaux présents lors de la mesure (cf **figure 3.14(b)**). Typiquement, le matériau dont on veut connaître les propriétés est posé sur un substrat dont on connaît les caractéristiques  $(n_0, k_0)$ . Tout l'enjeu de la méthode est ensuite de trouver un modèle approprié qui décrit correctement le comportement optique du matériau inconnu. Toutes les caractéristiques concernant les mesures et les modèles utilisés pour décrire les matériaux seront présentés dans l'**annexe 1**.

➤ **Indices mesurés du PEDOT: PSS et de l'ITO**

Les indices optiques mesurés sont présentés **figure 3.15**. On constate que ceux de l'ITO sont assez proches de ceux utilisés précédemment, bien que le coefficient d'extinction soit légèrement plus petit aux faibles longueurs d'onde (400-500nm). Une vraie différence apparaît pour le PEDOT : PSS avec une valeur de  $k$  bien inférieure sur tout le spectre en comparaison à la valeur précédente.

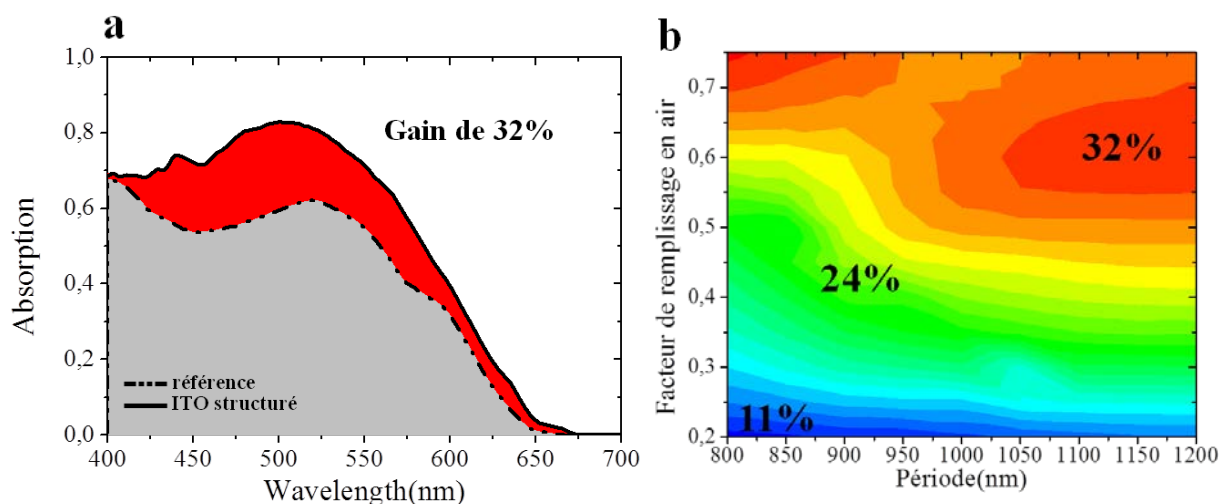


**Figure 3.15.** Indices optiques de l'ITO (a) et du PEDOT : PSS (b) utilisés dans notre laboratoire pour la fabrication des cellules solaires organiques. Ils ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique.

➤ **Influence sur le gain d'absorption**

Nous avons recalculé le gain d'absorption apporté par la structure à CP avec les indices mesurés (cf **figure 3.16 (a)**). On constate que pour les paramètres géométriques optimisés, le gain obtenu est de 32%, soit de 10% supérieur au cas précédent (voir **figure 3.11 (d)**). Cela

s'explique bien entendu par les plus faibles valeurs des coefficients d'extinction des couches mesurées (en particulier le PEDOT:PSS), ce qui a pour effet de perturber à moindre mesure le phénomène d'absorption résonante dans la couche active. Cela peut être observé si l'on examine les spectres d'absorption de la couche structurée. Pour  $ff_{air}=0.6$  et  $a=1200$  nm (cf **figure 3.16 (a)**), on arrive à discerner à nouveau des résonances qui ont tendance à être « masquées » par les pertes par absorption dans le multicouche, en particulier aux faibles longueurs d'ondes (ex.  $\lambda=450$  nm).



**Figure 3.16.** a. Calcul du gain d'absorption avec les indices mesurés par ellipsométrie spectroscopique. b. Carte 2D du gain d'absorption en fonction de la période et du facteur de remplissage en air.

Pour conclure, constatons que l'évolution du gain en fonction de  $ff_{air}$  et  $a$  (cf **figure 3.16 (b)**) présente des caractéristiques intermédiaires avec les deux cas étudiés **figure 3.13**. On distingue notamment plus clairement une plage de valeurs de  $ff_{air}$  (située autour de 0.6) où le gain est le plus élevé. En effet, la prise en compte de l'absorption dans les couches non photo-actives ajoute un terme de « perte » qui a pour effet l'élargissement des résonances observées dans le spectre d'absorption de la couche active.

### 3.4. Conclusions du chapitre

Cette étude nous a permis de modéliser le comportement optique d'une cellule solaire contenant une électrode à CP air/ITO. Nous avons pu calculer le gain d'absorption apporté par l'électrode à CP en faisant varier les paramètres des matériaux (coefficients d'extinction pris en compte ou pas) et les paramètres opto-géométriques du cristal (période et  $ff_{air}$ ). Rappelons quelques points essentiels de cette étude :

- L'intégration d'une électrode à CP (air-ITO) crée des modes résonants dans le système. Ils permettent de réduire l'épaisseur de la couche active car ils compensent la perte de matériau absorbant par un allongement du chemin optique de la lumière.
- L'absorption dans les couches non photo-actives a pour conséquence de réduire l'efficacité du piégeage de la lumière dans la couche active et de masquer les résonances du CP pourtant présentes sur tout le spectre utile.
- A facteur de remplissage en air donné, le nombre de modes de la structure croît de manière parabolique avec la période  $a$  du CP. Le nombre des résonances dans le spectre d'absorption, et donc l'efficacité du piégeage de lumière augmente avec  $a$ . Pour les grandes périodes, il existe cependant une limite au nombre de modes de CP excités et l'on atteint un régime de saturation du gain autour de  $a = 1.5 \mu\text{m}$ .

Les contraintes technologiques posées par la structuration de l'ITO ne nous ont pas permis d'envisager la réalisation de la cellule étudiée dans ce chapitre. En effet, les couches d'ITO nous sont fournies directement sur substrat de verre, ce qui pose un problème pour structurer le matériau dans le sens Verre/ITO. De plus, ce type de structuration nécessiterait des procédés de lithographie onéreux et peu compatibles avec la fabrication des cellules solaires organiques.

En prenant en compte ces considérations, nous jugeons qu'il serait plus adapté de travailler avec des structures photoniques fabriquées par des voies d'auto-assemblage (cristaux colloïdaux). Cela serait profitable en termes de coût de fabrication et de facilité d'intégration d'un CP dans une cellule solaire organique. Reste alors à trouver une architecture de cellule qui soit compatible optiquement et électriquement avec l'insertion d'un tel CP. Ainsi, la suite de ce travail théorique se focalisera, dans les années à venir, sur l'insertion de structures auto-assemblées, obtenus par évaporation de solvant en voie liquide, et insérées dans une cellule solaire organique. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à l'élaboration de cristaux colloïdaux bidimensionnels.

### 3.5. Bibliographie

1. Tang, C. W. Two layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **48**, (1986).
2. Kekuda, D., Lin, H.-S., Chyi Wu, M., Huang, J.-S., Ho, K.-C., & Chu, C.-W. The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly(3-hexylthiophene)/C70 bilayer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 419–422 (2011).
3. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).
4. Kim, K., Liu, J., Namboothiry, M. a. G. & Carroll, D. L. Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics. *Applied Physics Letters* **90**, 163511 (2007).
5. Jørgensen, M., Carlé, J. E., Søndergaard, R. R., Lauritzen, M., Dagnæs-Hansen, N. a., Byskov, S. L., & Andersen, T. R. The state of organic solar cells—A meta analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119**, 84–93 (2013).
6. Duché, D., Drouard, E., Simon, J., Escoubas, L., Torchio, P., Le Rouzo, J., & Vedraïne, S. Light harvesting in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, S18–S25 (2011).
7. Yang, Y., Sun, X. W., Chen, B. J., Xu, C. X., Chen, T. P., Sun, C. Q., & Tay, B. K..Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films. *Thin Solid Films* **510**, 95–101 (2006).
8. Hoppe, H., Sariciftci, N. S. & Meissner, D. Optical constants of conjugated polymer / fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **385**, 233–240 (2002).
9. Min Nam, Y., Huh, J. & Ho Jo, W. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 1118–1124 (2010).
10. Ko, D.-H., Tumbleston, J. R., Zhang, L., Williams, S., DeSimone, J. M., Lopez, R., & Samulski, E. T. Photonic crystal geometry for organic solar cells. *Nano letters* **9**, 2742–6 (2009).
11. Ko, D.-H., Tumbleston, J. R., Gadisa, A., Aryal, M., Liu, Y., Lopez, R., & Samulski, E. T. Light-trapping nano-structures in organic photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 16293 (2011).
12. Tumbleston, J. R., Ko, D.-H., Samulski, E. T. & Lopez, R. Absorption and quasiguided mode analysis of organic solar cells with photonic crystal photoactive layers. *Optics express* **17**, 7670–81 (2009).

13. Duché, D., Escoubas, L., Simon, J.-J., Torchio, P., Vervisch, W., & Flory, F. Slow Bloch modes for enhancing the absorption of light in thin films for photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **92**, 193310 (2008).
14. Tumbleston, J. R., Ko, D.-H., Samulski, E. T. & Lopez, R. Electrophotonic enhancement of bulk heterojunction organic solar cells through photonic crystal photoactive layer. *Applied Physics Letters* **94**, 043305 (2009).
15. Shen, Y., Li, K., Majumdar, N., Campbell, J. C. & Gupta, M. C. Bulk and contact resistance in P3HT:PCBM heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2314–2317 (2011).
16. Sievers, D. W., Shrotriya, V. & Yang, Y. Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics* **100**, 114509 (2006).
17. Liu, L. & Li, G. Thickness optimization of organic solar cells by optical transfer matrix. *2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology* 332–336 (2011).
18. Raman, A., Yu, Z. & Fan, S. Dielectric nanostructures for broadband light trapping in organic solar cells. *Optics express* **19**, 7670–7681 (2011).
19. Yu, Z., Raman, A. & Fan, S. Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**, 17491–6 (2010).
20. Munday, J. N., Callahan, D. M. & Atwater, H. a. Light trapping beyond the  $4n^2$  limit in thin waveguides. *Applied Physics Letters* **100**, 121121 (2012).
21. Callahan, D. M., Munday, J. N. & Atwater, H. a. Solar Cell light trapping beyond the ray optic limit. *Nano letters* **12**, 214–8 (2012).
22. Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry*. (John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2007).
23. Losurdo, M., Bergmair, M., Bruno, G., Cattelan, D., Cobet, C., de Martino, A., & Fleischer, K. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives. *Journal of nanoparticle research: an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology* **11**, 1521–1554 (2009).





## **Chapitre 4. Elaboration de cristaux colloïdaux 2D auto-assemblés.**

## **Chapitre 4. Elaboration de cristaux colloïdaux 2D auto-assemblés.**

### **Introduction**

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés de manière théorique aux propriétés des cristaux photoniques 2D pour l'absorption dans les cellules solaires organiques. Nous avons mentionné que pour envisager une étude expérimentale, il serait plus adapté de travailler avec des structures photoniques élaborées par voie d'auto-assemblage. Ce dernier chapitre traitera donc de la fabrication de cristaux colloïdaux. En premier lieu, nous reviendrons sur les différentes techniques de fabrication des CP et nous donnerons quelques exemples de CP, élaborés par voie d'auto-assemblage, et intégrés dans des architectures de cellules solaires organiques. Ensuite, nous décrirons la fabrication des cristaux colloïdaux bidimensionnels, constitués de microbilles de silice ou de polystyrène, et assemblés par voie liquide. Nous passerons en revue trois différentes méthodes de fabrication de ces CP et nous étudierons les types d'organisations structurales obtenues grâce à chacune. Enfin, certains des cristaux obtenus seront utilisés comme couches antireflets pour les cellules solaires organiques.

### **4.1 Approche « bottom-up » pour la fabrication de cristaux photoniques**

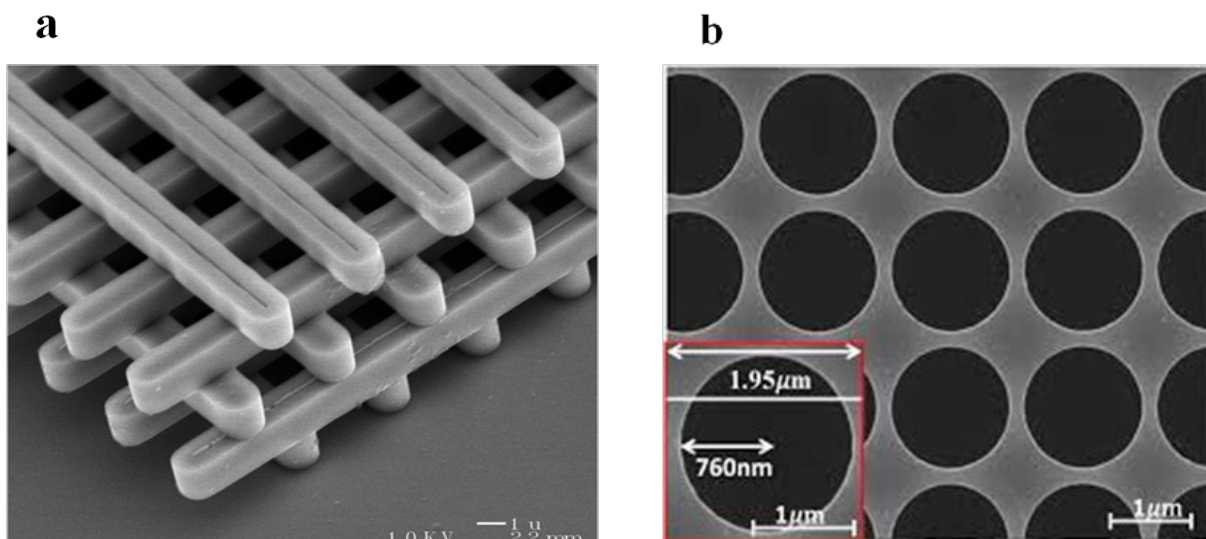
#### **4.1.1 Techniques de fabrication des cristaux photoniques**

Les cristaux photoniques nécessitent la fabrication de structures métalliques ou diélectriques, périodiquement structurées à l'échelle de la longueur d'onde à laquelle on veut travailler. Pour les applications dans le domaine du visible, il faut être capable de créer des matériaux dont les dimensions caractéristiques s'échelonnent de la dizaine de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Pour y parvenir, on distingue généralement deux approches : l'approche dite « Top down » et l'approche dite « Bottom up ».

➤ *Approche « Top down »*

Dans l'approche « top-down », ou « descendante », les matériaux originellement sous forme brute, sont transformés, étape par étape, pour obtenir des matériaux structurés à l'échelle désirée. Dans le contexte des cristaux photoniques, ce principe utilise des techniques de lithographie associées à des techniques de gravures, empruntées aux procédés de fabrication des circuits imprimés en microélectronique. En principe, une couche de résine photo ou électro-sensible est déposée sur le matériau à structurer. On procède alors en premier lieu à l'inscription d'un réseau 2D dans le matériau par irradiation grâce à une source UV en photolithographie ou un faisceau d'électron en lithographie électronique. Dans les zones irradiées, la résine est fragilisée par le rayonnement et éliminée par un solvant tandis que dans les zones non traitées, elle reste intacte et protège le substrat. Le motif dessiné dans la résine est transféré dans le matériau sous-jacent, par une étape de gravure utilisant le plus souvent des faisceaux d'ions de hautes énergies (RIE).

Parmi les techniques de nano-lithographie les plus utilisées à l'heure actuelle, on peut citer la photolithographie, la lithographie électronique mais aussi la lithographie par nano impression, ou la lithographie par interférences laser. Certains de ces procédés ont notamment permis la réalisation expérimentale de cristaux photoniques 3D tel que la Yablonovite<sup>1</sup>, ou la structure en « tas de bois »<sup>2</sup>, présentée sur la **figure 4.1 (a)**.



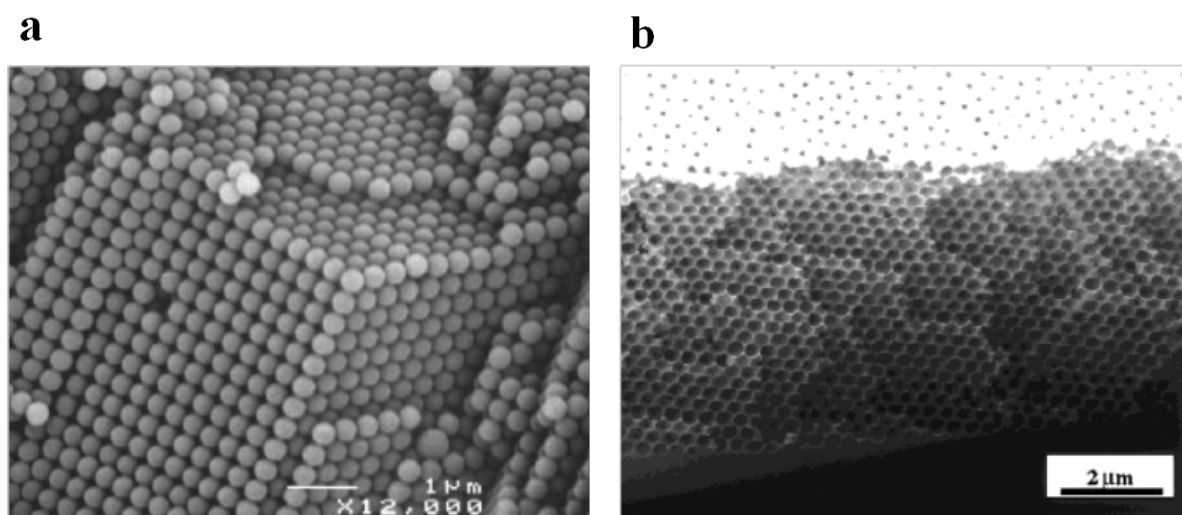
**Figure 4.1 :** **a** : Cliché MEB d'un Cristal photonique 3D de type « tas de bois » obtenu par photolithographie<sup>2</sup>, où chaque couche est formée par des bâtonnets parallèles et orientés à 90° par rapport à ceux de la couche sous-jacente. **b** : Cliché MEB d'un Cristal photonique formé dans une membrane de silicium grâce à la technique de lithographie par nano impression<sup>39</sup>. Dans les deux cas, on note la grande finesse des motifs obtenus.

Certaines de ces méthodes lithographiques permettent à l'heure actuelle d'obtenir une résolution très fine (quelques nanomètres pour la lithographie électronique). Elles peuvent cependant engendrer des coûts et de fabrications importants liés à la maintenance d'appareillages complexes (lithographie électronique) et à la production de masques lithographiques (nécessaires en nano-impression et en photolithographie).

➤ *Approche « bottom-up »*

Dans l'approche « bottom-up », ou « ascendante », des « briques » élémentaires sont assemblées pour construire le matériau périodique, sur une surface aussi grande que possible. Cette approche implique des particules colloïdales, mono-disperses en forme et en taille, qui sont contenues dans un solvant permettant leur dispersion. Les particules sont alors le plus souvent assemblées lors du séchage du solvant.

Si ces briques élémentaires peuvent avoir la forme de tiges, de plots, d'ellipsoïdes, c'est souvent la forme sphérique qui est privilégiée, du fait de procédés de synthèse chimique simples et bien maîtrisés. Dans des conditions favorables, les sphères peuvent ainsi s'organiser en 3D selon une maille hexagonale compacte (*cf* **figure 4.2(a)**). Ce type de structure est d'ailleurs observé naturellement dans les pierres minérales appelées opales, auxquelles est associé le phénomène d'iridescence provoqué par la diffraction de la lumière visible sur le cristal.



**Figure 4.2.** a. Cliché MEB d'un cristal colloïdal de type opale formé par des particules sphériques en polystyrène<sup>40</sup>. b. Cliché MEB d'une opale inverse en PMMA<sup>41</sup>

Les opales artificielles ont ainsi pu donner lieu à des applications de type matériaux à bande interdite photonique<sup>3,4</sup>. Les opales inverses, répliques en « négatif » de l'opale, dans lesquelles les pores interstitiels entre les particules sont remplis avec un matériau de nature différente, ont suscité un grand intérêt. En effet, leurs propriétés de symétrie, la topologie du réseau, et les contrastes d'indices élevés pouvant être obtenus dans cette configuration, peuvent permettre d'obtenir un gap photonique omnidirectionnel<sup>5,6</sup>. Les opales inverses ont aussi largement été utilisées pour le piégeage de lumière dans les cellules solaires Graetzel<sup>7-10</sup>.

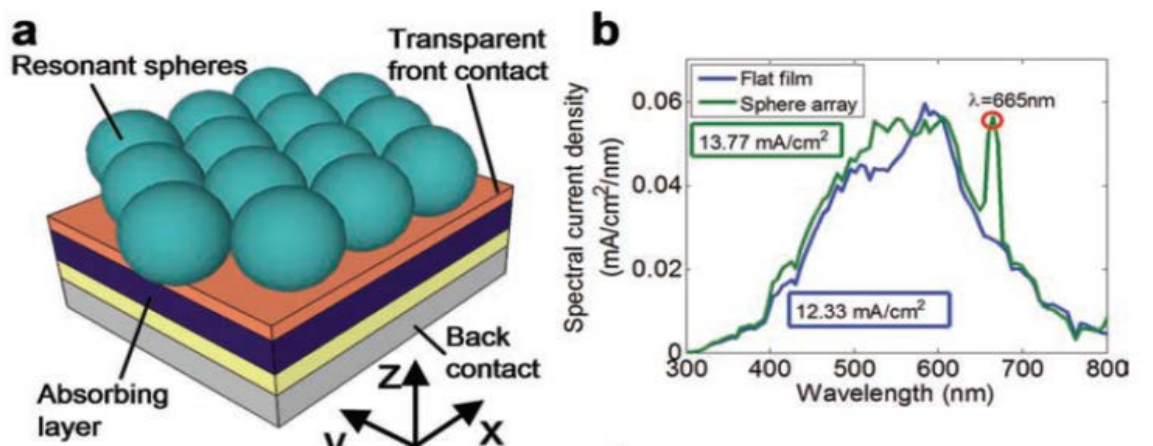
Les cristaux colloïdaux bidimensionnels ont aussi été beaucoup étudiés. Ils peuvent d'abord être utilisés comme masques dans des techniques de fabrication « top-down ». Une technique appelée « Hole mask colloidal lithography »<sup>11</sup> est par exemple basée sur la fabrication de masques par auto-assemblage de particules de polystyrène électriquement chargées. Ils sont aussi à l'origine de ce que l'on appelle la lithographie à base de nano-sphères<sup>12,13</sup> ou la lithographie naturelle, très largement utilisée pour la fabrication de structures périodiques 2D submicroniques. En évaporant un matériau sur une monocouche de sphères organisées de manière hexagonale compacte, on peut effectivement remplir les interstices présents entre celles-ci. Après retrait des billes, on obtient un réseau hexagonal de nanoparticules triangulaires, appelé motif de « Fischer »<sup>14</sup>. La facilité d'élaboration de ces motifs par cette méthode a permis d'entrevoir de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la plasmonique<sup>15</sup>.

Plus simplement, les cristaux colloïdaux 2D peuvent être considérés comme des monocouches à cristal photonique, malgré la forme sphérique des particules. La périodicité des objets assemblés, et le contraste d'indice existant entre l'air et les particules de silice ou de polystyrène, peuvent en effet suffire à générer des effets de CP. Ils peuvent ainsi se prêter à des applications de type piégeage de lumière, comme celles qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse.

#### **4.1.2. Applications des cristaux colloïdaux 2D pour le piégeage de lumière dans les cellules solaires**

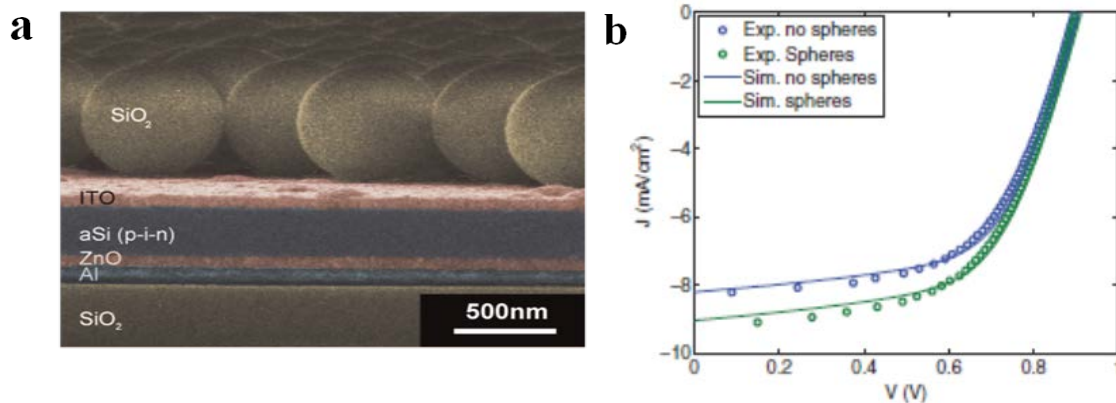
Bien qu'ils aient été étudiés depuis longtemps, ce n'est que récemment que les cristaux colloïdaux 2D ont fait l'objet d'applications dans les cellules solaires.

Dans une série d'articles, Grandidier *et al*<sup>16-19</sup> ont étudié numériquement et expérimentalement les propriétés de CP d'une monocouche de microsphères diélectriques, utilisée en face avant d'une cellule solaire à base de silicium (*cf* **figure 4.3 (a)**). Numériquement, ils montrent qu'il est possible de coupler une onde plane incidente à des modes résonants des sphères de type « galerie », ce qui permet de moduler spatialement le champ électrique dans la couche active de leur cellule. Ce couplage se traduit par un gain d'absorption aux hautes longueurs d'ondes par rapport à la cellule sans sphères, et conduit donc à une densité de courant théoriquement supérieure (*cf* **figure 4.3 b**).



**Figure 4.3 :** **a.** Schéma de la cellule étudiée numériquement par Grandidier *et al*<sup>19</sup>. Une monocouche de sphère est déposée sur la face avant de la cellule. **b.** Comparaison entre la densité de courant spectrale calculée avec les billes (vert) et sans billes (bleu). On observe un pic aux hautes longueurs d'ondes du au couplage de l'onde incidente avec un mode résonant du réseau formé par les sphères.

Expérimentalement, une monocouche de billes de silice ( $\text{SiO}_2$ ) à été déposée en face avant de leur dispositif (*cf* **figure 4.4 (a)**) par la technique de Langmuir-Blodgett. Les caractérisations électriques de leur cellule montrent que la densité de courant mesurée avec les sphères est supérieure à celle mesurée sans les sphères (*cf* **figure 4.4 (b)**), ce qui indique que l'efficacité d'absorption est plus importante dans le premier cas. En revanche, il n'est pas démontré que le gain d'absorption trouve son origine dans le couplage à un mode résonant du cristal colloïdal. Les auteurs supposent plutôt que la monocouche agit comme une couche homogène d'indice effectif moyen, et que le gain peut être attribué à effet antireflet et un effet interférentiel. L'efficacité de leur cellule est ainsi sensiblement augmentée, passant de 4.31% à 4.81%.

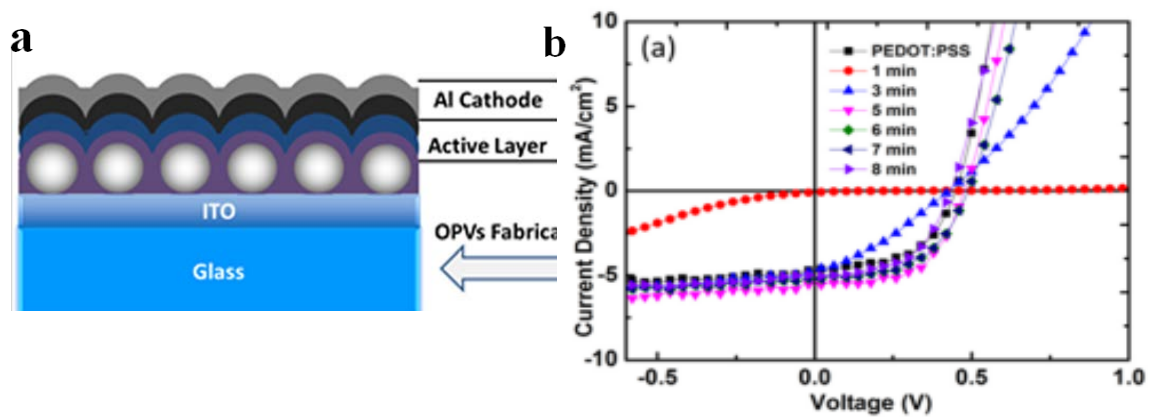


**Figure 4.4.** **a.** Cliché MEB de la cellule de Grandidier et al, sur laquelle a été déposée une monocouche de sphères de 500nm de diamètre<sup>18</sup>. **b.** La densité de courant associée à la cellule avec sphères est supérieure à celle de la cellule sans sphères<sup>18</sup>.

J. Einselohr *et al*<sup>20</sup>, ont montré qu'une monocouche de sphères de polystyrène pouvait être utilisée comme réseau de diffraction, placé en face arrière d'une cellule à wafer de silicium de 40 $\mu$ m. Leur étude numérique montre qu'il est possible, en fonction de la taille des sphères, d'obtenir un gain du photo-courant de leur cellule de 30%. Expérimentalement, ils ont obtenu gain d'absorption de 20% aux grandes longueurs d'onde, qu'ils attribuent à l'allongement du chemin optique des rayons lumineux dans le matériau absorbant par réflexion totale interne.

Zu *et al*<sup>21</sup> ont utilisé une monocouche de microsphères (300 nm de diamètre) en polystyrène dans une cellule solaire organique afin de structurer périodiquement toutes les couches de leur cellule. Ils déposent d'abord la monocouche sur l'électrode d'ITO, puis utilisent la gravure plasma O<sub>2</sub> pour réduire la taille des sphères et contrôler ainsi l'espacement entre les particules. Les autres couches sont ensuite déposées et prennent alors la forme imposée par le réseau de sphères (*cf* **figure 4.5 (a)**). Les performances de leur cellule sont ensuite caractérisées en fonction du temps de traitement plasma O<sub>2</sub> (taille et l'espacement des sphères) (*cf* **figure 4.5 (b)**). Un gain sensible du photo-courant et donc de l'efficacité des cellules de l'ordre de 35% peut être obtenu par rapport à la cellule « planaire ». Le gain est attribué à l'effet diffractif provoqué par les rugosités des couches, qui permet de favoriser l'absorption des photons dans la couche active.





## 4.2. Elaboration d'un cristal colloïdal 2D par assemblage de microsphères diélectriques.

Nous allons présenter dans cette partie, trois techniques d'élaboration de monocouches de microsphères de polystyrène (PS) et de silice ( $SiO_2$ ) sur substrats de verre. Nous décrirons ensuite l'organisation structurale des cristaux obtenus.

### 4.2.1. Méthodes d'auto-assemblage

Trois types de forces peuvent être mises en jeu<sup>22</sup> lors de la fabrication d'un cristal colloïdal.

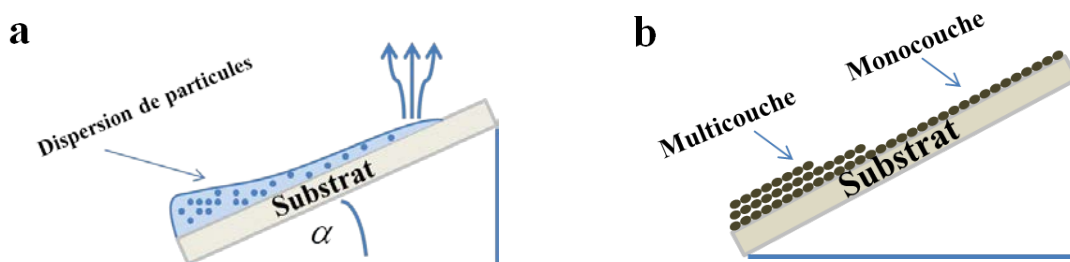
- La première est une force entropique, qui apparaît lorsque les objets mono disperses s'assemblent dans une configuration qui minimise l'énergie libre du système pendant le séchage d'une suspension. L'uniformité des objets en taille et en forme est donc essentielle afin de former un cristal de bonne qualité.
- Les deuxièmes sont des forces macroscopiques à longue portée, qui permettent d'aider à l'assemblage des particules tel que les forces centrifuges où centripètes, les forces de compression ou les forces de capillarité.
- Les troisièmes sont des forces de répulsion qui permettent de prévenir l'agrégation prématurée des particules entre elles causées par des interactions de type van der Waals. Par exemple, il peut s'agir de forces de répulsion électrostatique, apparaissant lors de la

fonctionnalisation de la surface des objets par différents groupements chimiques ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ , ...).

La maîtrise de ces forces constitue un véritable défi scientifique pour les physico-chimistes et de nombreuses techniques d'assemblage ont été développées ces dernières années, donnant lieu à des résultats plus ou moins probants. Nous allons ici décrire trois méthodes inspirées de la littérature.

➤ *Dépôt par « tilt coating »*

Cette méthode a été introduite à l'origine par Micheletto et al<sup>23</sup> et est utilisée depuis dans d'autres études. Simple dans son principe, elle consiste à déposer une faible quantité de suspension colloïdale sur le substrat, de manière à couvrir toute sa surface. Celui-ci est ensuite légèrement incliné, afin que le liquide crée un ménisque aussi fin que possible avec la surface du verre. Le solvant commence alors à s'évaporer par le haut et la monocouche se forme progressivement le long du substrat jusqu'à évaporation totale (cf **figure 4.6**). Pour minimiser les effets de toute perturbation éventuelle (changements de température, flux d'air trop brusques, ...), la dispersion de particules est placée dans une boîte fermée. Notons que dans la méthode originelle, les auteurs utilisent aussi une cellule à effet Peltier afin de stabiliser au mieux la température lors de l'évaporation.



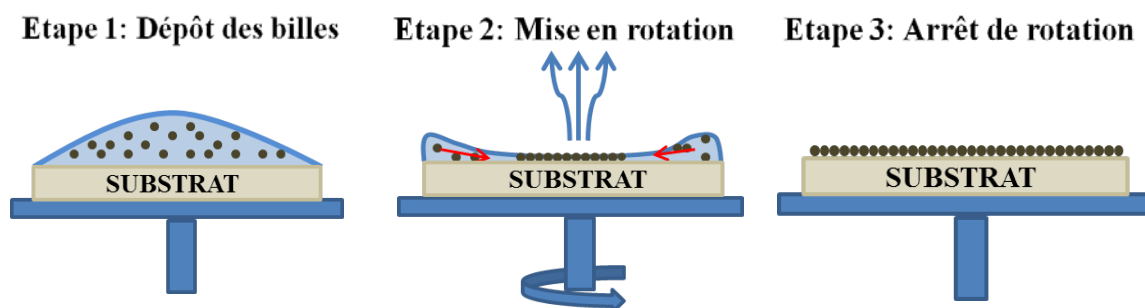
**Figure 4.6 :** Principe de la technique de tilt coating pour obtenir une monocouche de microsphères sur un substrat. **a.** Une dispersion de particules est déposée sur un substrat légèrement incliné. **b.** La monocouche hexagonale compacte est ensuite formée lors de l'évaporation du solvant.

Les paramètres les plus importants pour la qualité des monocouches, sont alors la vitesse d'évaporation du solvant et la stabilité de la température lors du processus. Dans des conditions idéales, entre 50% et 70% de la surface du substrat peuvent être couverte par une monocouche de sphères dont le diamètre varie entre 50 nm et 2  $\mu\text{m}$ . En bas du substrat, où

l'évaporation à lieu en dernier, l'excès de particules et la présence d'impuretés, donne généralement lieu à des zones multicouches.

### ➤ *Dépôt par spin coating*

Une des techniques largement utilisée est le dépôt par « spin coating »<sup>24-27</sup>, ou « dépôt à la tournette » (cf **figure 4.7**). Dans cette méthode, une goutte de solution est déposée sur un substrat hydrophile préalablement posé sur une tournette. La tournette est ensuite mise en rotation à vitesse constante le temps de l'évaporation de solvant. Les forces centrifuges auxquelles sont soumises les billes vont alors leur permettre de s'organiser par cisaillement. Une fois le processus terminé la rotation est arrêtée. La bonne formation du cristal va alors fortement dépendre de la concentration des billes en solution, de la vitesse de rotation de la tournette, et de la viscosité et volatilité du solvant.



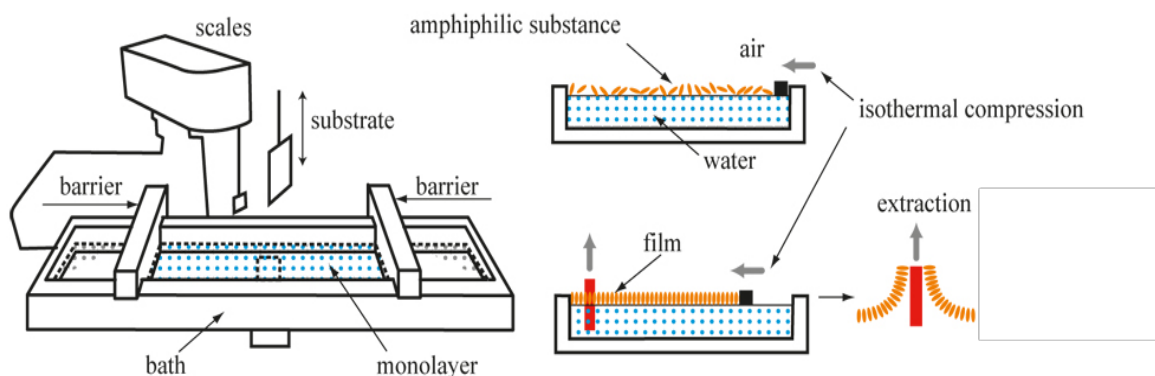
**Figure 4.7** : Schéma du dépôt par spin coating. On dépose la suspension colloïdale sur le substrat, puis la tournette est mise en rotation. Après évaporation du solvant, la rotation est stoppée.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide mais peut être coûteuse en nombre de billes, puisque la majorité de la solution est perdue lors de la mise en rotation du substrat. De plus les concentrations en billes en solution doivent être importantes pour que la méthode fonctionne correctement.

### ➤ *La technique de Langmuir-Blodgett*

Dans la technique de Langmuir-Blodgett<sup>28,29</sup>, les billes initialement en solution sont épandues à la surface d'une sous-phase (généralement de l'eau) dans une cuve de Langmuir équipée de bras mécaniques amovibles et d'un capteur de pression. Une fois les billes dispersées à la surface de l'eau, les bras mécaniques viennent les comprimer et former un film compact. Le

substrat est alors plongé verticalement à la cuve, puis retiré lentement pour effectuer le transfert du film (cf **figure 4.8**).



**Figure 4.8 :** Principe de la formation d'un film compact d'une substance amphiphile dans une cuve de Langmuir<sup>30</sup>. Une fois le film formé, le substrat est immergé dans la cuve, puis émergé pour obtenir le dépôt.

Afin de fonctionner, cette technique nécessite que les sphères aient un caractère amphiphile, i.e. à la fois hydrophile et hydrophobe, afin d'assurer la bonne flottaison des particules à l'interface eau/air. Si cette technique demande beaucoup de savoir faire et de minutie, elle permet aussi de déposer exactement une monocouche sur la surface désirée. En répétant successivement l'étape de dépôt, on peut ainsi construire un cristal colloïdal 3D d'épaisseur précisément contrôlée.

#### 4.2.2. Caractéristiques expérimentales

##### ➤ *Les microsphères*

Les microsphères utilisées, en silice ou polystyrène, ont été achetées à deux fournisseurs différents. Les billes en polystyrène ont été fournies par la société Bangs laboratories et livrées en solution aqueuse. Elles présentaient les caractéristiques suivantes : *Diamètre* (800 nm), *Masse volumique* (1.05 g/cm<sup>3</sup>), *Taux de solide dans l'eau* (10% wt). Les billes de silice ont été achetées à la société Brivazac Technologies et livrées en solution aqueuse. Elles présentaient les caractéristiques suivantes : *diamètre* (840 nm), *Masse volumique* (2 g/cm<sup>3</sup>), *Taux de solide dans l'eau* (10% wt). Les billes de silice utilisées pour la fabrication des films de Langmuir-Blodgett ont été fonctionnalisées par des groupements amine (-NH<sub>2</sub>) avec un *taux de greffage* de 20 eq.nm<sup>2</sup>.

Quelle que soit la méthode de dépôt utilisée, les billes ont subi le même traitement de lavage préalablement à leur utilisation. Elles ont été trois fois centrifugées et re-dispersées par ultrasons dans l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) afin d'éliminer toute trace de contaminant organique potentiellement présent dans la solution mère. Après cette étape de lavage, les billes ont été transférées dans leur solvant d'utilisation.

➤ ***Lavage des substrats***

Les substrats de verre utilisés (12 mm\*12 mm) pour les dépôts ont été nettoyés de la même façon quelle que soit la méthode utilisée. Ils ont d'abord été plongés successivement dans des bains d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol, eux mêmes placés dans un bac à ultrason, pendant quinze minutes. Ils ont ensuite été séchés par pistolet à azote comprimé puis placés quinze minutes dans un bac à traitement UV-Ozone afin d'éliminer les dernières traces de contaminant organiques, et de rendre la surface du verre hydrophile.

#### **4.2.3. Cristaux obtenus par la technique de « tilt coating »**

➤ ***Paramètres expérimentaux***

Pour ces expériences, nous avons utilisé les microsphères en polystyrène, moins denses que celles en silice, et donc moins sujettes à sédimenter rapidement en bas du substrat. Tous les essais de dépôt ont été effectués dans une boîte en plastique fermée de 250 cm<sup>3</sup>, à température ambiante (25°C). Les substrats ont tous été inclinés d'un angle de 15° par rapport au plan de travail et la concentration des microsphères en solution a été fixée à 5% en volume. Afin de faire varier la vitesse d'évaporation, nous avons choisi de mélanger deux solvants, l'eau et l'éthanol, et de faire varier régulièrement leurs proportions. Les essais ont ainsi été effectués pour : eau (100%), eau/éthanol (75%/25%), eau/éthanol (50%/50%), eau/éthanol (25%/75%), éthanol (100%). Une fois les solutions préparées, 60 µL de suspension ont été déposés sur les substrats à l'aide d'une micropipette, et les boîtes ont été fermées jusqu'à évaporation totale des solvants.

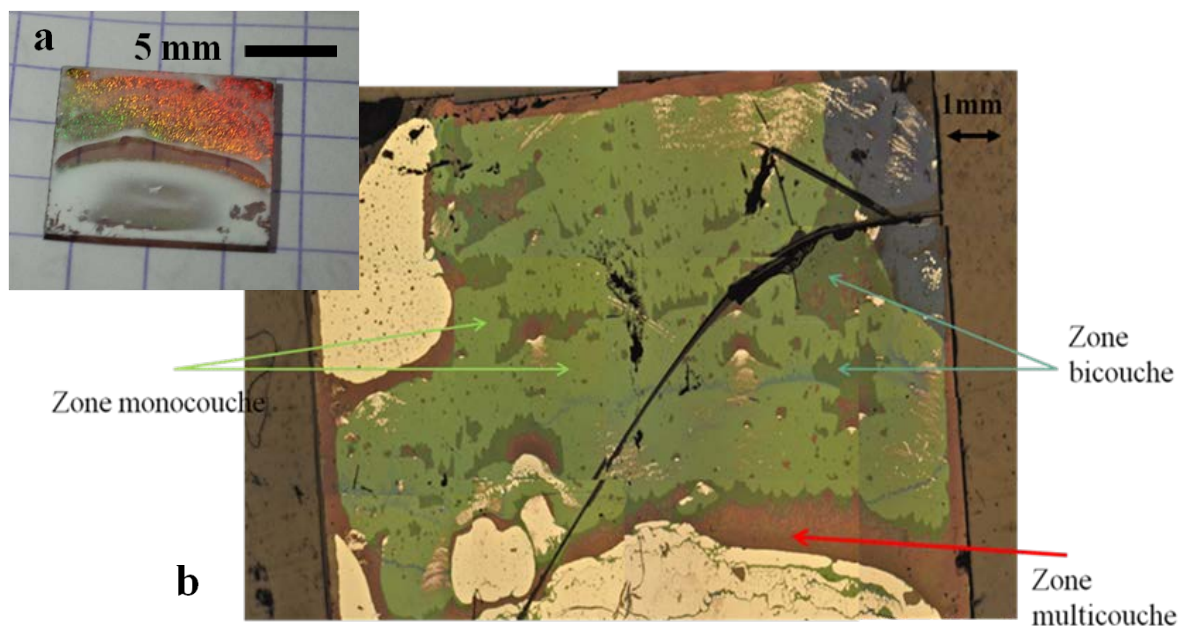
➤ ***Observations d'un dépôt***

Les séchages avec pour seul solvant de l'éthanol n'ont pas donné de dépôts de bonne qualité. En effet, l'évaporation est dans ce cas est trop rapide (~1 min) pour laisser le temps aux billes de s'organiser. Lorsque l'eau seule est utilisée, les temps d'évaporation sont lents (~20 min)

et seules de très petites surfaces ont pu être couvertes par une monocouche. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des concentrations égales de solvants (50/50). Dans ce cas, il a été possible de couvrir près de 40% de la surface des substrats en monocouche. Le reste a été systématiquement couvert par un excès de particules.

Il est possible de se faire une première idée de la qualité des dépôts rien qu'en observant le substrat à l'œil nu (cf **figure 4.9 (a)**). En effet, en l'éclairant par de la lumière blanche, on observe le phénomène d'iridescence/irisation provoqué par la diffraction de la lumière sur le cristal. Ce phénomène, qui se manifeste si la taille des objets colloïdaux est proche de la longueur d'onde de la lumière visible, est alors d'autant plus marqué (couleurs plus vives) que le degré d'organisation à grande échelle est important.

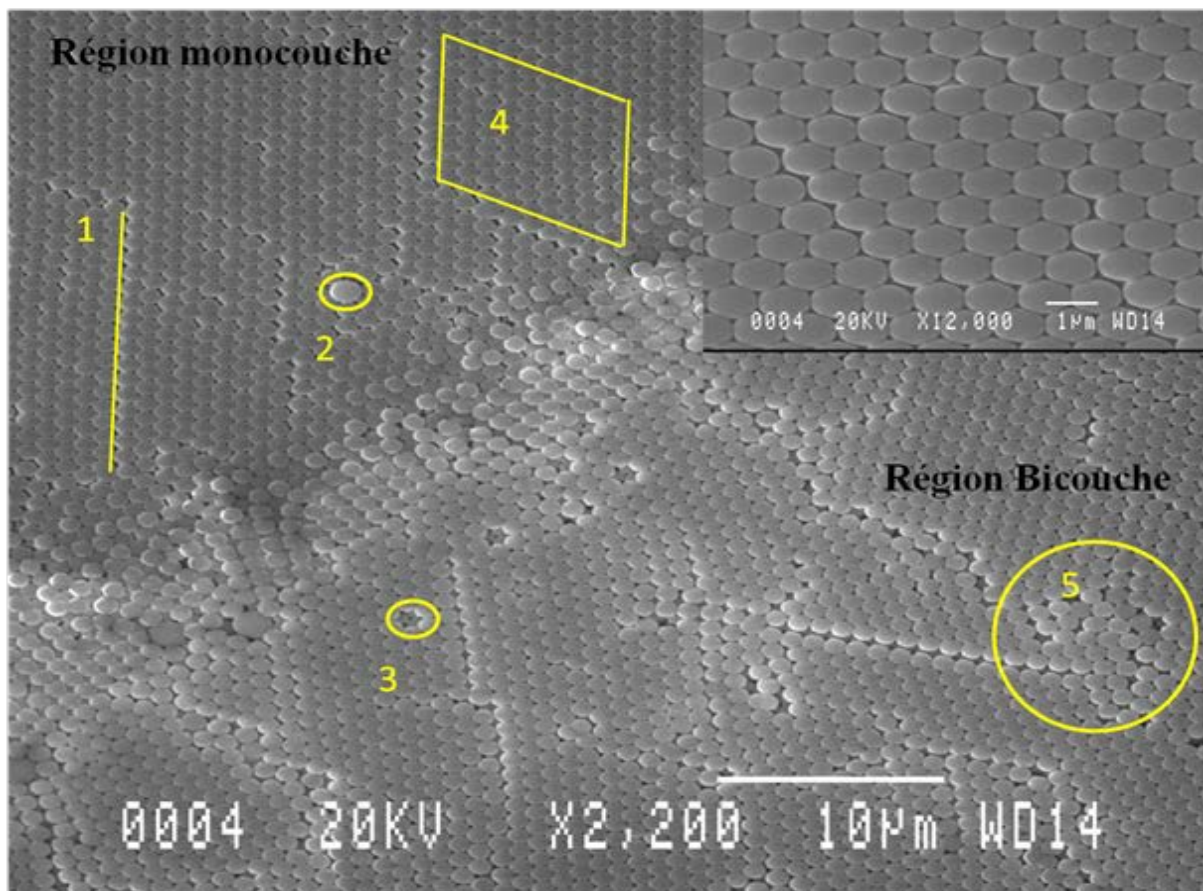
Un dépôt a été photographié à l'aide d'un microscope optique (Zeiss Axio Imager.A1 surmonté d'un appareil photo Nikon D90 haute résolution), à faible grossissement (x2.5), afin d'avoir une idée précise de l'étendue de la zone couverte en monocouche (cf **figure 4.9(b)**). Les zones où il n'existe qu'une monocouche correspondent aux régions vertes claires de l'image. On observe aussi des zones, de tailles très variables, où sont présentes plusieurs couches (vert foncé pour les zones bicouches et rouges pour plus de couches). La présence de plusieurs couches est la conséquence de la dynamique complexe du séchage qui est d'autant plus difficile à contrôler que deux solvants sont mélangés dans notre cas.



**Figure 4.9.** **a.** Photographie d'un substrat, éclairé par de la lumière blanche. On observe le phénomène d'iridescence associé à la cristallinité des billes assemblées. **b** Image par microscopie optique (x2.5) d'un dépôt obtenu par « tilt coating ». Les différentes couleurs observées permettent de distinguer les zones où il existe une, deux ou plusieurs couches.



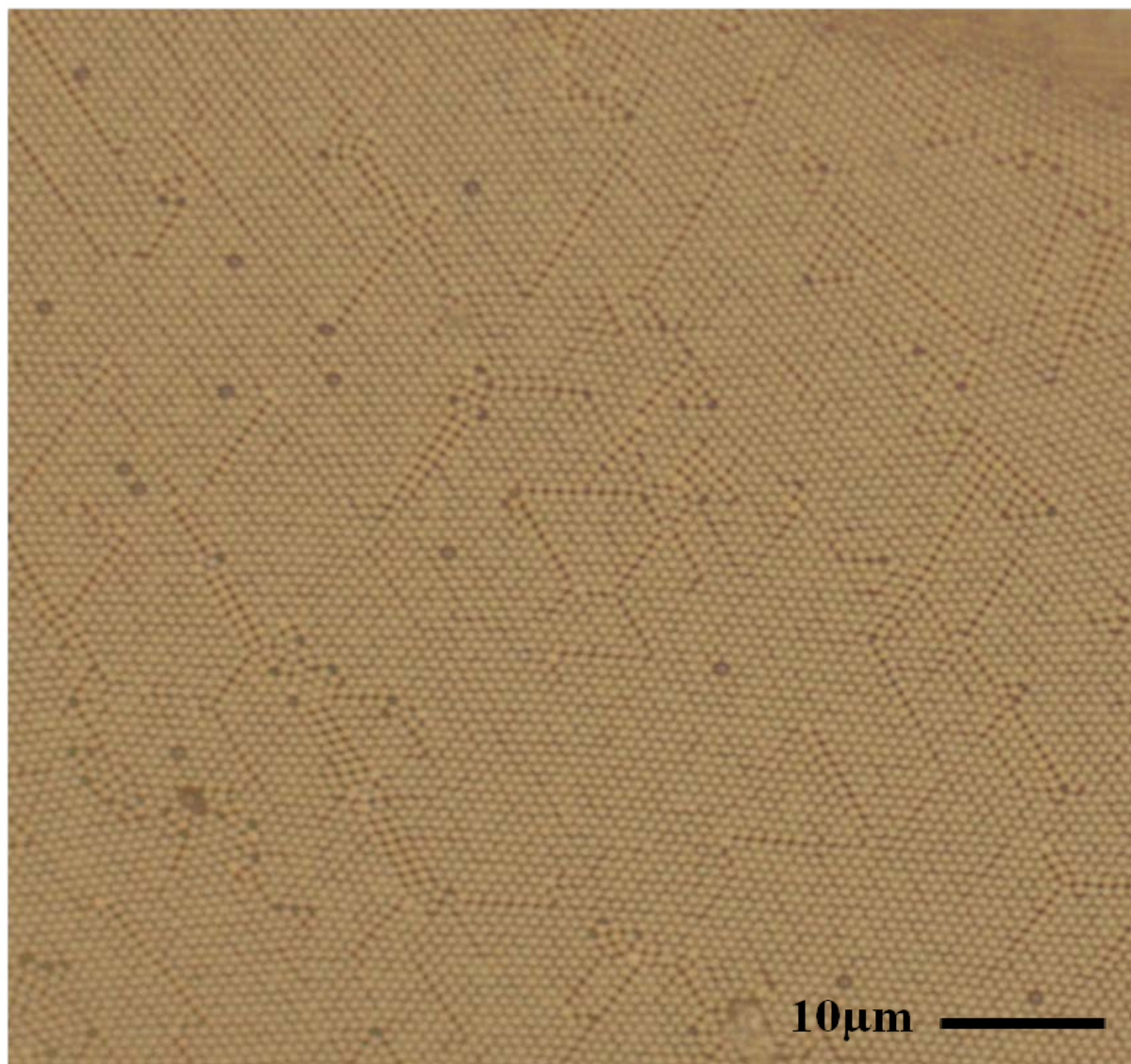
La **figure 4.10** montre une image obtenue par microscopie à balayage (MEB) de la structure, à l'interface entre une région monocouche et une région bicouche. Il permet de distinguer clairement les microsphères et met en évidence les défauts structuraux typiques des cristaux colloïdaux. Ainsi, on observe : des lignes de dislocation (1) entre les domaines où les billes sont parfaitement organisées (4), des défauts (3) ou excès (2) de billes observées de manière ponctuelle, et des zones de désordre structural (5). Le cliché **en haut à droite** permet d'observer plus finement l'arrangement hexagonal compact.



**Figure 4.10** : Cliché MEB permettant d'examiner la structure du cristal à l'échelle des billes. On observe des défauts typiquement associés aux cristaux colloïdaux. (1) ligne de dislocation (2) excès ponctuel de bille (3) défaut ponctuel de billes (4) zone où les billes sont parfaitement organisées et (5) zone de désordre structural. **En haut à droite**. Zoom sur une zone bien organisée de la couche.

Compte tenu de la taille des objets, la microscopie optique se révèle très efficace pour observer l'organisation de la structure. Sur fond clair, et après dépôt d'une fine couche de métal (quelques nanomètres) pour obtenir un contraste optimal, on peut réussir à distinguer les billes.

La **figure 4.11** montre une image d'une région monocouche prise par microscopie optique en grossissement  $\times 50$ . On distingue clairement les billes et les défauts structuraux du cristal. L'image est représentative de toutes les zones du dépôt recouvertes par une monocouche et témoigne de la forte cristallinité des objets assemblés.



**Figure 4.11 :** Image obtenue par microscopie optique (grossissement  $\times 50$ ) d'une zone monocouche après métallisation. On note la bonne organisation des billes selon une maille hexagonale compacte.



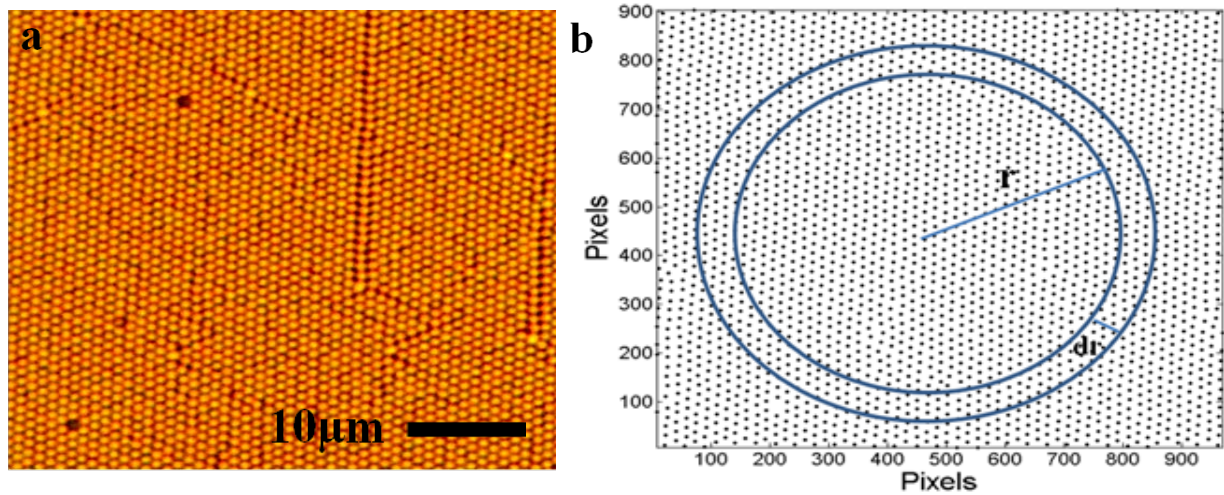
➤ *Etude du désordre dans la monocouche*

Une description quantitative du désordre du cristal 2D dans la zone monocouche peut être effectuée par une analyse de la distribution radiale bidimensionnelle des particules<sup>32-34</sup>. Cela implique le calcul d'une fonction, qui permet d'obtenir une cartographie statistique des distances séparant les centres des particules dans le plan du cristal. Elle se calcule en comptant le nombre de sphères  $dn$  contenues dans une couronne sphérique d'épaisseur  $dr$  et de rayon  $r$  par rapport au centre d'une sphère d'origine arbitraire, et en augmentant progressivement la valeur de  $r$ . Le nombre obtenu, normalisé par la densité surfacique de particules  $\langle \rho \rangle$  et l'aire élémentaire de la couronne  $da=2\pi r dr$ , donne la fonction  $g(r)$  :

$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(r, r + dr)}{da(r, r + dr)} \quad [4.1]$$

Dans un système parfaitement ordonné, un seul centre est suffisant pour calculer la fonction de distribution radiale. Dans un système réel, en revanche, où il existe forcément du désordre, on effectue le calcul pour un grand nombre de sphères et l'on moyenne  $g(r)$  afin obtenir une bonne précision statistique sur la distribution spatiale des particules.

Nous nous proposons ici de calculer  $g(r)$  à partir d'une image de la région monocouche du cristal. Pour cela nous avons utilisé une photographie obtenue par microscopie optique contenant 2553 sphères, qui a été traitée numériquement avec le logiciel *Image J* afin d'en améliorer le contraste. Un filtre Gaussien a alors permis d'identifier les centres des particules en examinant l'intensité lumineuse des pixels de l'image. **La figure 4.12** montre l'image prise au microscope **(a)**, et le graphe 2D associé des coordonnées des centres des sphères **(b)**. On peut juger visuellement de la grande qualité de la cartographie numérique des particules. Les paramètres  $r$  et  $dr$  sont représentés schématiquement sur le graphe.

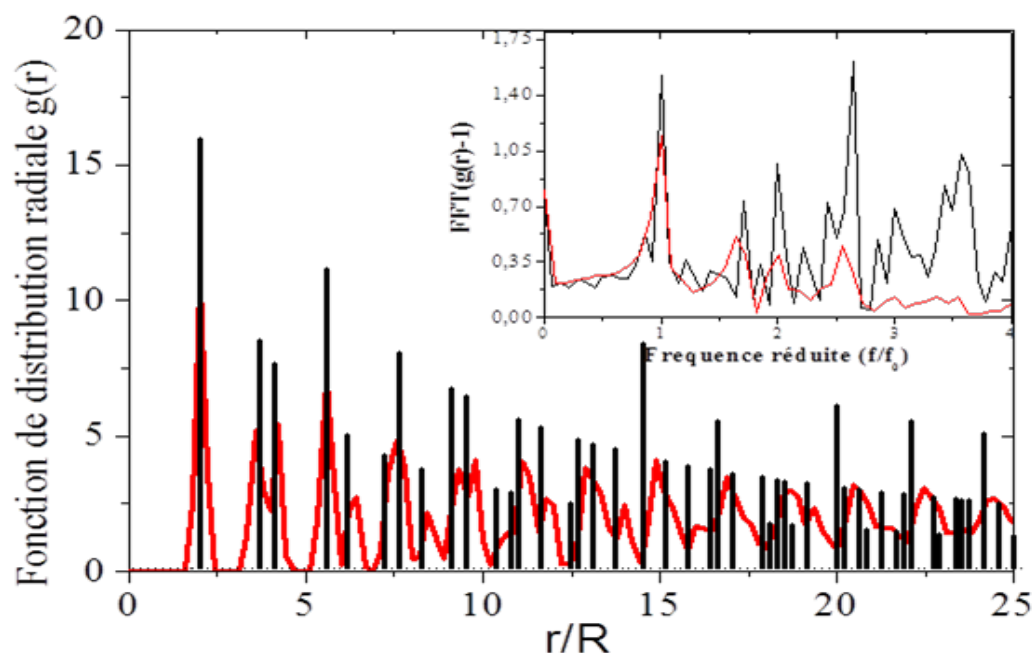


**Figure 4.12.** **a.** Image par microscopie optique d'une partie de la zone monocouche du dépôt. **b.** Coordonnées des centres des particules associés à la photographie de gauche et utilisées pour calculer  $g(r)$ .

Le comptage des particules a été effectué à l'aide du logiciel *MatLab* à partir du graphe de la **figure 4.12 (b)**. Le calcul de  $g(r)$  a été effectué pour un pas de rayon régulier égal à  $0.1R$ ,  $R$  étant le rayon d'une particule, et pour 25 centres de particules différents.

La **figure 4.13** montre la fonction  $g(r)$  pour  $0 < r/R < 25$  en rouge. Elle est comparée à la fonction de distribution radiale d'un système hexagonal compact parfait (en noir). Dans le cas parfait, on connaît exactement la probabilité de trouver le centre d'une particule à une distance donnée, et  $g(r)$  consiste en une série de pics deltas. Dans le cas réel (en rouge), on observe aussi une série de pics, plus larges. On note, en particulier pour les faibles valeurs de  $r/R$ , la bonne corrélation entre leurs positions et celles des pics delta. Pour les valeurs de rayons élevées de  $r/R$  en revanche, on aperçoit toujours des pics, mais la corrélation disparaît progressivement. Pour les larges distances, la probabilité de trouver deux sphères dans une couronne d'aire donnée est presque constante et  $g(r)$  tend vers 1 à l'infini.

Une valeur du degré de corrélation peut alors être obtenue en mesurant la largeur à mi-hauteur  $\kappa$  du premier pic de la transformée de Fourier<sup>34</sup> de  $g(r)-1$  (voir en haut à droite de la **figure 4.12**). Un pic étroit, traduit de nombreuses oscillations dans la fonction  $g(r)$  et par conséquent un degré d'ordre élevé. Généralement, on considère que si  $\kappa < 1,5 \kappa_0$ , où  $\kappa_0$  est la largeur du pic FFT du système parfait, l'ordre est très élevé. Pour notre système, on mesure  $\kappa = 1,15 \kappa_0$ , ce qui confirme le fort taux d'ordre structural au sein de la monocouche.



**Figure 4.13.** Fonction de distribution radiale (en rouge) du système réel comparée à celle d'un système hexagonal compact parfait (en noir). **En haut à droite.** Transformée de Fourier de  $g(r)-1$ . La largeur à mi-hauteur du premier pic est utilisée pour caractériser le degré d'ordre du cristal.

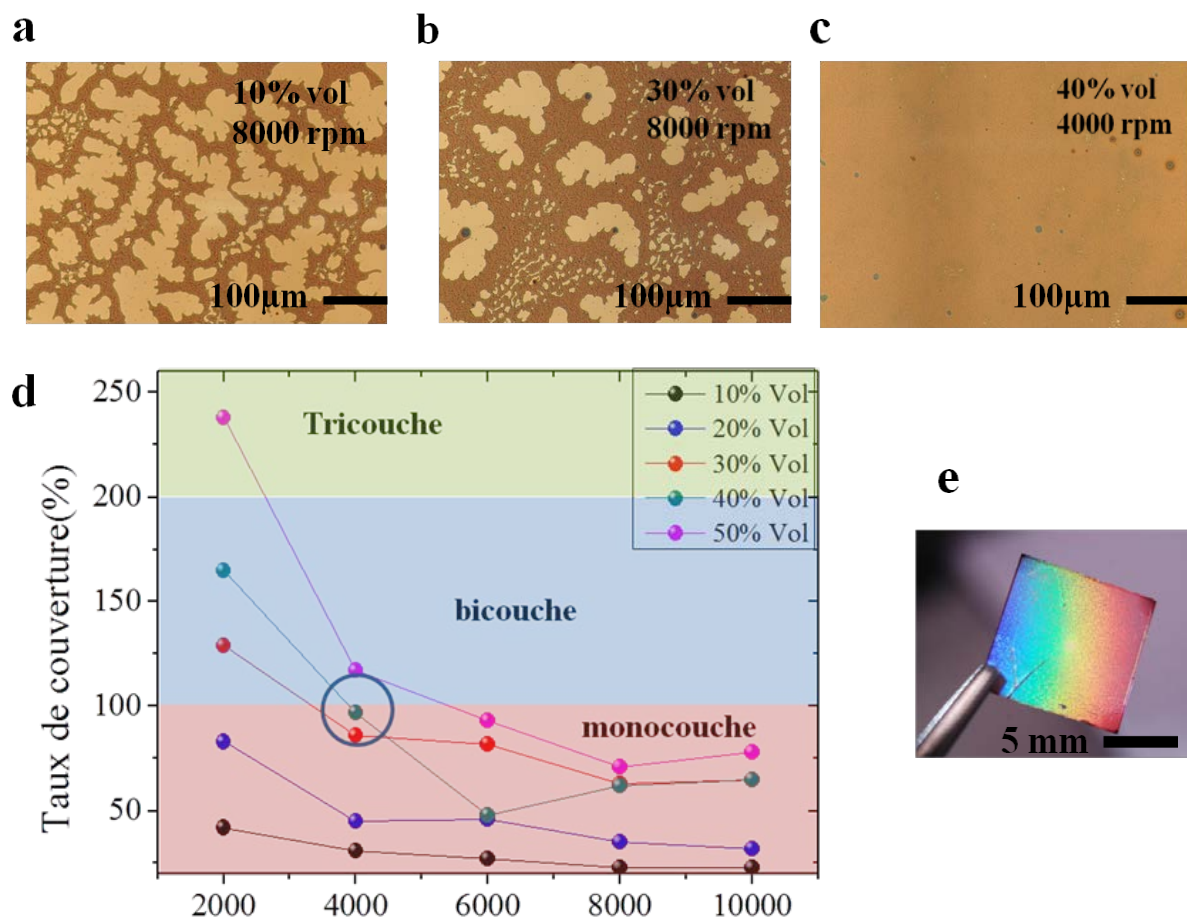
#### 4.2.4. Cristaux obtenus par la technique de « spin coating »

##### ➤ Paramètres expérimentaux

Pour la fabrication des monocouches par spin coating, nous nous sommes largement inspirés de la procédure utilisée par Mihi *et al*<sup>27</sup>. Pour obtenir un dépôt de qualité, les auteurs suggèrent que les billes soient dispersées dans un solvant visqueux et assez peu volatile afin qu'elles aient le temps de s'organiser par cisaillement lors du processus de rotation de la tournette. Un solvant qui satisfait à ces critères est, par exemple, l'éthylène glycol (EG), que nous avons choisi d'utiliser.

Avec cette méthode, nous avons utilisé les microsphères de silice ( $\text{SiO}_2$ ), car celles-ci ont pu nous être fournies en abondance. Nous avons choisi de faire varier deux paramètres expérimentaux importants et d'étudier leur influence sur la qualité des dépôts : la concentration des billes en solution et la vitesse de rotation de la tournette. Les essais ont été effectués à l'air et à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), selon une unique procédure :  $60\ \mu\text{L}$  de suspension ont été déposés sur les substrats de verre par micropipette, et ceux-ci ont été mis en rotation après étalement totale de la goutte sur la surface du verre.

Afin de balayer un spectre de paramètres assez large, nous avons fait varier la vitesse de rotation de la tournette de 2000 à 10000 rotations par minutes (rpm), par pas de 2000 rpm, pour cinq solutions de concentration de billes en volume différentes (10%, 20%, 30%, 40%, 50%). Après chaque dépôt, nous avons ensuite calculé le taux de couverture en billes sur le substrat avec l'aide du microscope optique. Celui-ci a été obtenu en prenant d'abord une image (grossissement x10) que nous avons jugée caractéristique du dépôt à l'échelle du substrat, et en calculant ensuite le rapport de la surface couverte par les billes sur la surface totale de l'image. Les photographies **a**, **b** et **c** de la **figure 4.14** montrent quelques exemples de taux de couverture différents selon les paramètres utilisés. Les résultats sont récapitulés sur le graphe **d** de la **figure 4.14**. Dans le graphe, un taux supérieur à 100%, indique la présence de plus d'une couche sur le dépôt. Par exemple, 150% signifie que la surface est couverte à 100% par une monocouche et que cette même surface est couverte à 50% par une autre monocouche.



**Figure 4.14.** **a.** Photographie par microscopie optique d'un dépôt utilisé pour calculer le taux de couverture en microsphères sur le substrat. Celui correspond aux conditions (10%vol/8000rpm). **b.** Idem pour (30%vol/8000rpm). **c.** Idem pour (40%vol/4000rpm). **d.** Taux de remplissage en fonction de la vitesse de rotation pour plusieurs concentrations en microsphères. **e.** Photographie du substrat éclairé par de la lumière blanche. Le phénomène d'iridescence témoigne de l'homogénéité du dépôt.

Il a été possible, par cette méthode, de trouver le/les couple(s) de paramètres qui permettent d'obtenir un substrat à 100% couvert par une monocouche. Si l'on observe la variation avec la vitesse des taux de couverture, on s'aperçoit que cela est au moins possible pour les plus fortes concentrations. Notons toutefois que pour les concentrations trop élevées (50%), une mauvaise dispersion des billes dans le solvant conduit à la formation d'agrégats macroscopiques sur le dépôt. La **figure 4.14 (e)** montre un substrat, où le taux de couverture en monocouche est de 100%. Il correspond aux paramètres (40% vol/4000 rpm). On observe le phénomène d'iridescence, présent sur tout le substrat, qui témoigne de l'homogénéité du dépôt et de l'organisation des billes à l'échelle microscopique.

➤ *Etude du désordre*

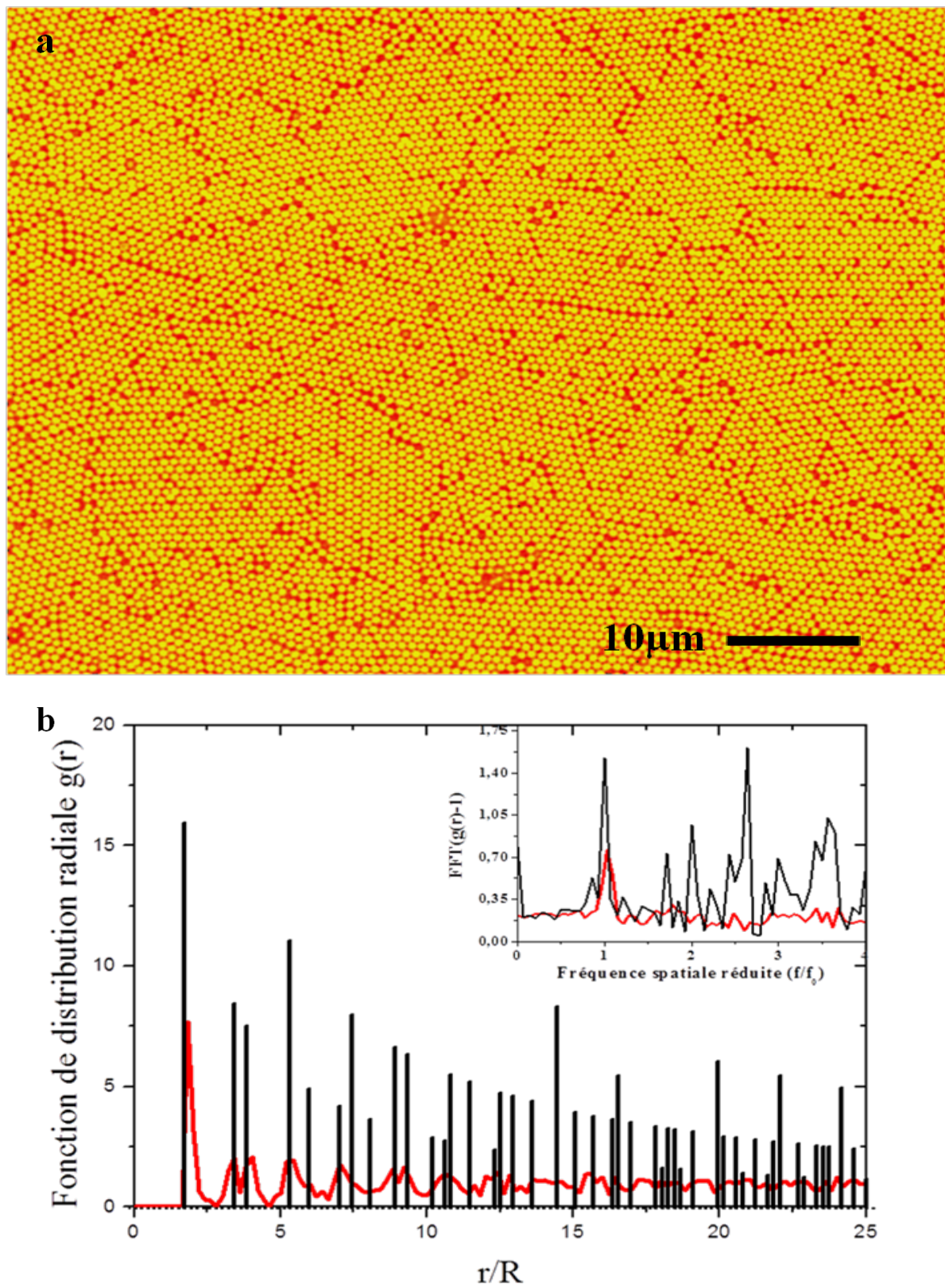
La **figure 4.15 (a)** montre une image de microscopie optique permettant d'observer l'organisation des billes. On constate, par rapport au dépôt par « tilt coating », un désordre plus prononcé. Ce désordre se caractérise par des « fractures » entre domaines où l'organisation hexagonale compacte est préservée, sur des surfaces de l'ordre de  $100\mu\text{m}^2$ .

La fonction de distribution radiale (*cf* **figure 15 (b)**) montre que la corrélation entre les particules existe essentiellement à courte distance ( $1 < r/R < 10$ ), malgré la faible amplitude des pics qui correspondent aux pics deltas du système parfait. Pour les plus longues distances, les oscillations disparaissent rapidement et la corrélation est perdue. Pour ce système, on calcule un critère d'ordre  $\kappa/\kappa_0=1.56$ , ce qui indique que le désordre est assez significatif.

On peut comprendre intuitivement que la méthode d'assemblage par spin coating ne donne pas lieu à une meilleure organisation à grande échelle, car ce sont les forces centrifuges qui sont dominantes lors du processus de séchage de la suspension. Ainsi, même si les temps d'évaporation du solvant sont relativement longs (deux à trois minutes en moyenne), on peut supposer que la morphologie du réseau de microsphères est très rapidement figée. A ce titre, l'utilisation d'autres solvants, encore plus visqueux et moins volatiles que l'éthylène glycol pourrait être intéressante pour allonger les temps de séchage.

Notons que Mihi *et al* ont pu obtenir des degrés d'ordre à grande échelle bien supérieurs dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres. Ils ont notamment pu contrôler l'orientation de croissance de leurs cristaux suivant différents plans cristallins<sup>27</sup>.





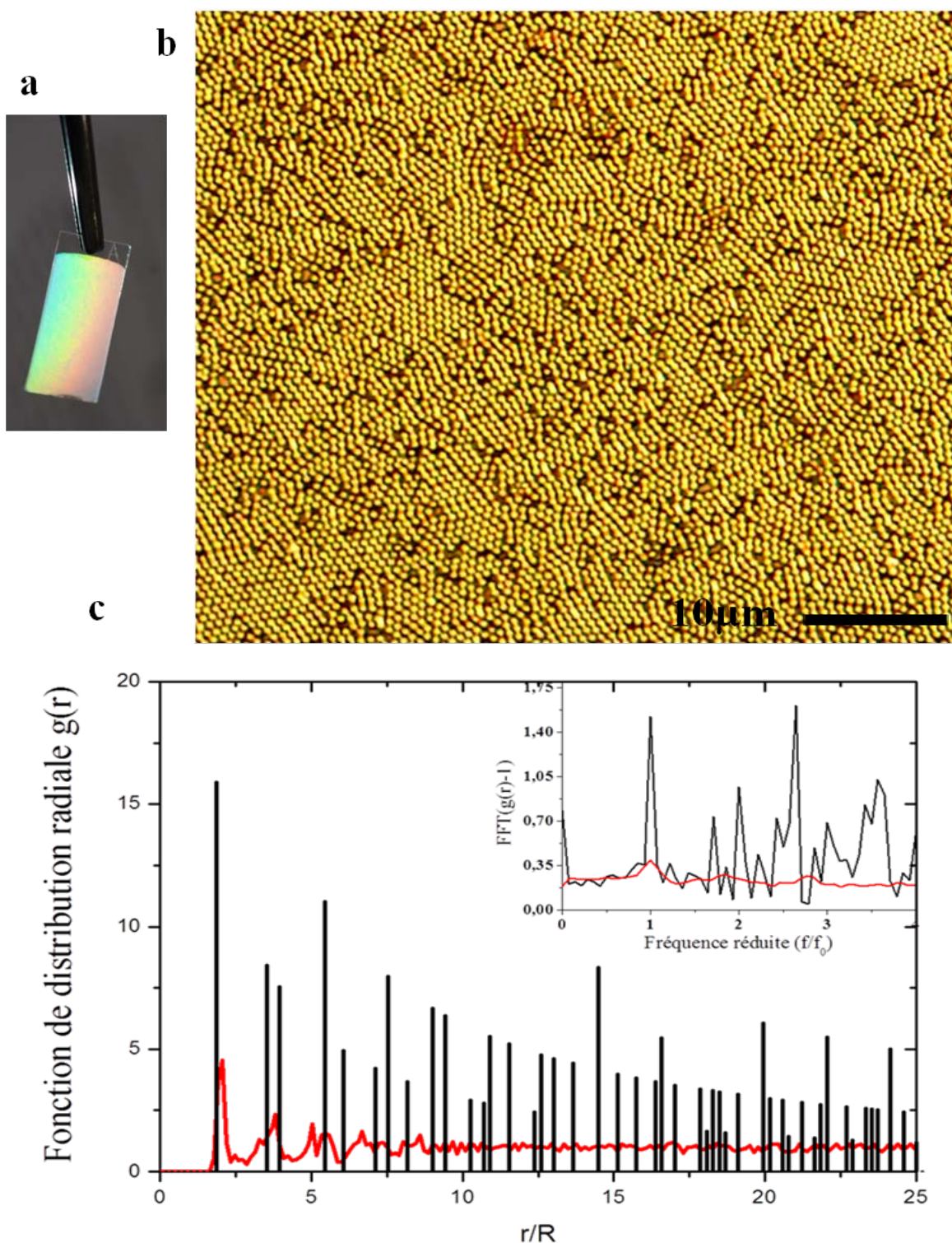
**Figure 4.15.** **a.** Image par microscopie optique ( $\times 50$ ) du dépôt obtenu par spin coating. **b.** Fonction de distribution radiale calculée à l'aide de l'image du haut.

#### 4.2.5. Cristaux obtenus par la technique de « Langmuir-Blodgett »

Les dépôts par technique de Langmuir-Blodgett ont été effectués par la société Brivazac Technologies. Les billes de silice fonctionnalisées par des fonctions amine ( $-\text{NH}_2$ ) ont été dispersées dans un mélange chloroforme/éthanol, puis épandues à la surface de l'eau dans la cuve de Langmuir. Les dépôts ont ensuite été obtenus selon la procédure décrite en section 4.4.2.

Des films compact et homogènes ont pu être obtenus avec succès sur la surface désirée. La **figure 4.15 (a)** montre un substrat de 10 mm\*25 mm couvert par une monocouche de billes. On observe à nouveau le phénomène d'iridescence sous éclairage par lumière blanche. La photographie par microscopie optique de la **figure 4.15 (b)** montre une zone représentative de l'organisation des billes sur tout le substrat. On constate que le désordre structurel est bien plus prononcé que pour les autres méthodes de dépôt. La fonction de distribution radiale confirme les observations visuelles. On voit qu'il existe très peu d'oscillations dans  $g(r)$ , ce qui montre que la corrélation est très rapidement perdue. On calcule pour ce système un critère d'ordre  $\kappa/\kappa_0=2.13$ .

La bonne formation du cristal étant très sensible à toutes les étapes de la fabrication du film de Langmuir, il est a priori difficile de contrôler la qualité d'organisation des microsphères au sein de la monocouche. Ce sont ici les forces de compression extérieures qui vont guider l'assemblage des objets, et tout dépend alors du comportement des billes à l'interface eau/air et des billes entre elles durant la compression du film. On comprend aussi que l'ordre cristallin à grande échelle ne soit pas aisément contrôlable.



**Figure 4.15 :** **a.** Photographie du substrat éclairé par de la lumière blanche. **b.** Image par microscopie optique d'une zone du dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett à l'échelle des particules. **c.** Fonction de distribution radiale calculée à l'aide de l'image du haut.



#### **4.2.6. Conclusions sur la fabrication**

Nous avons pu obtenir des monocouches de microsphères en utilisant trois méthodes d'assemblage différentes et nous avons pu étudier les caractéristiques des cristaux bidimensionnels obtenus. Pour envisager des applications dans les cellules solaires, il est cependant nécessaire que les techniques de dépôts soient compatibles avec les étapes de fabrication de cellules.

- La méthode d'assemblage par spin coating possède l'avantage d'être rapide, reproductible et pourrait facilement s'intégrer à la fabrication de cellules solaires organiques en laboratoire, où le dépôt de plusieurs couches est effectué par spin coating. De plus, l'utilisation d'un solvant non aqueux est compatible avec les différentes étapes de fabrications des cellules qui s'effectuent sous atmosphère inerte en boîte à gants (Azote avec  $O_2$  et  $H_2O$  en quantité inférieure à une particule par millions (ppm)).
- La technique de Langmuir Blodgett permet d'obtenir des dépôts homogènes, cependant cela nécessite l'immersion du substrat dans l'eau, dans laquelle certains matériaux utilisés dans les cellules solaires organiques sont solubles.
- La méthode d'assemblage par tilt coating est assez peu reproductible et ne donne pas des dépôts homogènes. Elle nécessite de plus une surface très hydrophile afin de fonctionner, ce qui engendre de nombreuses contraintes si la couche sous-jacente aux billes se dégrade par un traitement de surface de type UV-Ozone.

#### **➤ *Ordre et désordre***

L'étude quantitative du désordre du cristal colloïdal est particulièrement intéressante, car c'est un aspect important à prendre en compte lors de la conception de cellules nanostructurées. Nous avons vu que les différentes méthodes ont généré des degrés d'ordre structural très différents. Il serait à ce titre intéressant de mettre en relation le critère d'ordre d'un cristal colloïdal et l'efficacité de piégeage de lumière associé dans une configuration donnée. Approcher le problème numériquement peut cependant s'avérer complexe, car la taille des objets (~800 nm) devient importante et il faudrait être capable de reproduire le type de désordre observé expérimentalement.

### 4.3. Applications aux cellules solaires organiques

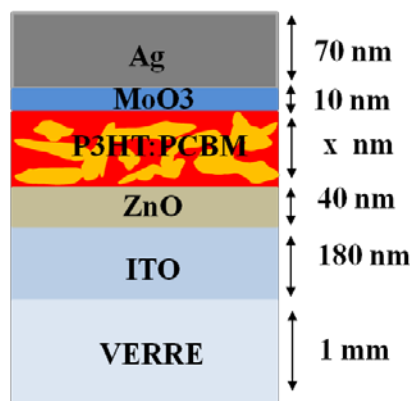
Nous allons présenter dans cette partie la fabrication des cellules solaires organiques, et l'utilisation d'un cristal colloïdal en face avant d'une cellule.

#### 4.3.1 Fabrication des cellules solaires

##### ➤ *Choix de l'architecture*

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, il existe deux types d'architecture envisageables pour la fabrication de dispositifs : la structure directe et la structure inverse. Comme les procédés de dépôt des monocouches vont nécessiter le contact à l'air des cellules, nous avons choisi de travailler avec la structure inverse (plus stable à l'air).

La structure que nous avons fabriquée est représentée schématiquement sur la **figure 4.16**. Elle utilise l'ITO comme électrode transparente, l'oxyde de zinc (ZnO) comme couche d'interface bloqueuse de trous, le mélange P3HT : PCBM pour la couche active, le MoO<sub>3</sub> comme couche d'interface bloqueuse d'électrons et finalement l'aluminium comme électrode supérieure opaque. Les épaisseurs associées aux différentes couches sont indiquées sur le schéma.

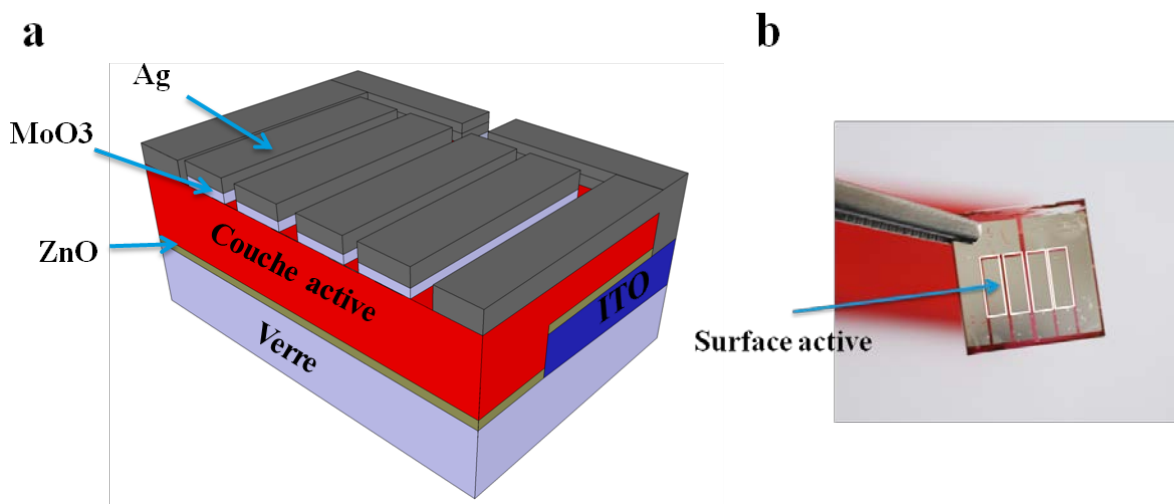


**Figure 4.16 :** Structure du multicouche de la cellule fabriquée.

➤ *Etapas de fabrication*

La fabrication des cellules a été effectuée selon la succession d'étapes suivantes (les paramètres expérimentaux détaillés sont présentés en **annexe 2**):

- Les substrats d'ITO, initialement fournis sur substrats de verre d'épaisseur d'un 1 mm, sont lavés selon la procédure décrite en section **4.2.2**.
- La couche d'oxyde de zinc est déposée par spin coating à l'air, puis recuite à haute température afin d'obtenir un gel.
- La couche active est déposée sous atmosphère inerte (en boîte à gants) par spin coating, puis recuite thermiquement afin d'obtenir la meilleure ségrégation de phase entre le P3HT et le PCBM.
- Les couches de  $\text{MoO}_3$  et d'argent sont ensuite déposées par évaporation sous vide.



**Figure 4.17.** **a.** Représentation schématique 3D de la structure du dispositif après les étapes de fabrication (l'échelle réelle n'est pas respectée). Le dispositif contient 4 cellules photovoltaïques. **b.** Photographie d'un dispositif réel. La surface active de chaque cellule est de  $10 \text{ mm}^2$ .

La **figure 4.17** montre une représentation schématique de l'architecture réelle du dispositif après les différentes étapes de fabrication. Chaque dispositif contient quatre cellules indépendantes. La surface « active » des dispositifs est limitée par l'aire couverte en  $\text{MoO}_3$  et Ag (voir schéma **(a)**) par la dernière étape de fabrication. Les masques que nous avons utilisés lors de l'évaporation sous vide ont défini une surface active de  $10 \text{ mm}^2$ .

➤ *Caractérisation des cellules solaires*

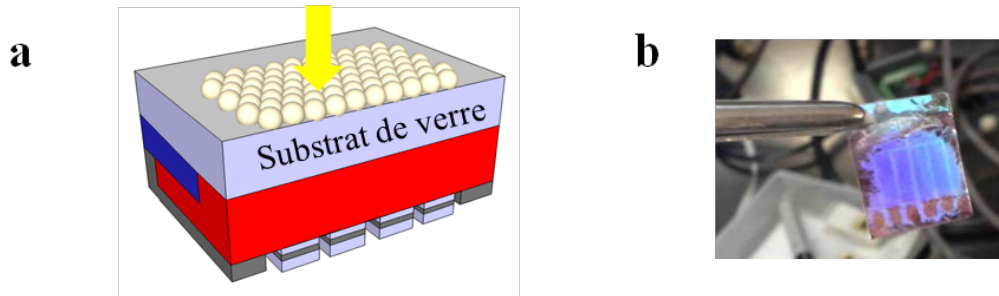
Une fois les étapes de fabrication terminées, les caractéristiques électriques des cellules peuvent être mesurées. Pour cela, on choisit la plupart du temps de travailler sous atmosphère inerte. Les courbes courant-tension I-V sont obtenues à l'aide d'un appareil Keithley 4200 qui mesure le courant généré par la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes (entre -1V et 1V, avec un pas de 2 mV). On enregistre d'abord les courbes dans le noir, puis sous illumination à l'aide d'un simulateur solaire (Atlas Solar cell test 575) reproduisant les caractéristiques du spectre AM 1,5 et calibré à une puissance de  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ . Les quatre cellules sont mesurées successivement afin d'obtenir une valeur moyenne des grandeurs caractéristiques  $V_{OC}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ .

#### 4.3.1 Utilisation de la monocouche en face avant de la cellule

A priori, afin de générer des effets de CP bénéfiques pour l'absorption de la lumière dans une cellule solaire, le réseau de microsphères devrait être relativement proche du matériau actif (au plus quelques centaines de nanomètres). On peut supposer qu'autrement il ne va pas agir sur la répartition du champ électrique dans la couche active. Les contraintes technologiques associées à la fabrication des cellules dans notre laboratoire ne nous ont pas permis d'envisager une architecture où la monocouche pouvait être placée suffisamment proche de la couche active. Néanmoins, une solution envisageable était de placer la monocouche en face avant de la cellule, sur le substrat de verre comme le montre schématiquement la **figure 4.18 (a)**.

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique d'assemblage par spin coating pour déposer la monocouche : une fois la fabrication du dispositif terminée, une plaque de verre a été collée coté Ag, afin d'assurer un contact mécanique optimal entre la tournette et la cellule. Les cellules ont alors été sorties à l'air, et la face du verre coté dépôt a été nettoyée afin d'enlever toute trace de poussière ayant pu s'accumuler lors des étapes dépôt des couches en voie liquide. Elles ont ensuite été placées seulement 3 min dans la chambre UV-ozone afin de rendre la surface du verre suffisamment hydrophile tout en évitant une trop forte dégradation des composants pendant le traitement. Une fois le nettoyage terminé, le dépôt de la monocouche de billes a été effectué par spin coating. La **figure 4.18 (b)** montre une photographie d'un dispositif après l'étape de dépôt de la monocouche. On peut toujours

distinguer le contour des électrodes d'argent par transparence et l'on observe à nouveau le phénomène d'irisation.



**Figure 4.18.** a. Représentation schématique d'un dispositif avec une monocouche de billes posée côté verre. b. Photographie d'un dispositif après dépôt d'une monocouche par la technique de spin coating.

Dans une cellule nanostructurée, l'effet du piégeage de lumière est d'autant plus important que l'épaisseur du matériau actif est faible. Nous avons donc décidé de comparer l'efficacité de dispositifs avec deux épaisseurs de couches active différentes : 70 nm et 30 nm. Si l'on observe effectivement un gain sur les courants en présence de la monocouche de billes, ils devraient alors être plus marqués à 30 nm.

Les cellules ont d'abord été mesurées avec la monocouche de billes. Les dispositifs ont ensuite été sortis à l'air et la face verre a été nettoyée, puis la mesure a ensuite été effectuée sur les cellules sans billes. Afin d'obtenir un résultat pertinent, trois dispositifs, et donc 12 cellules pour chaque épaisseur de couche active ont été mesurées. Les résultats de la **figure 4.19** présentent ainsi les valeurs moyennes des grandeurs  $V_{OC}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$ ,  $\eta$  ainsi que des barres d'« erreurs » représentant la dispersion des mesures par rapport à la valeur moyenne de chaque grandeur.

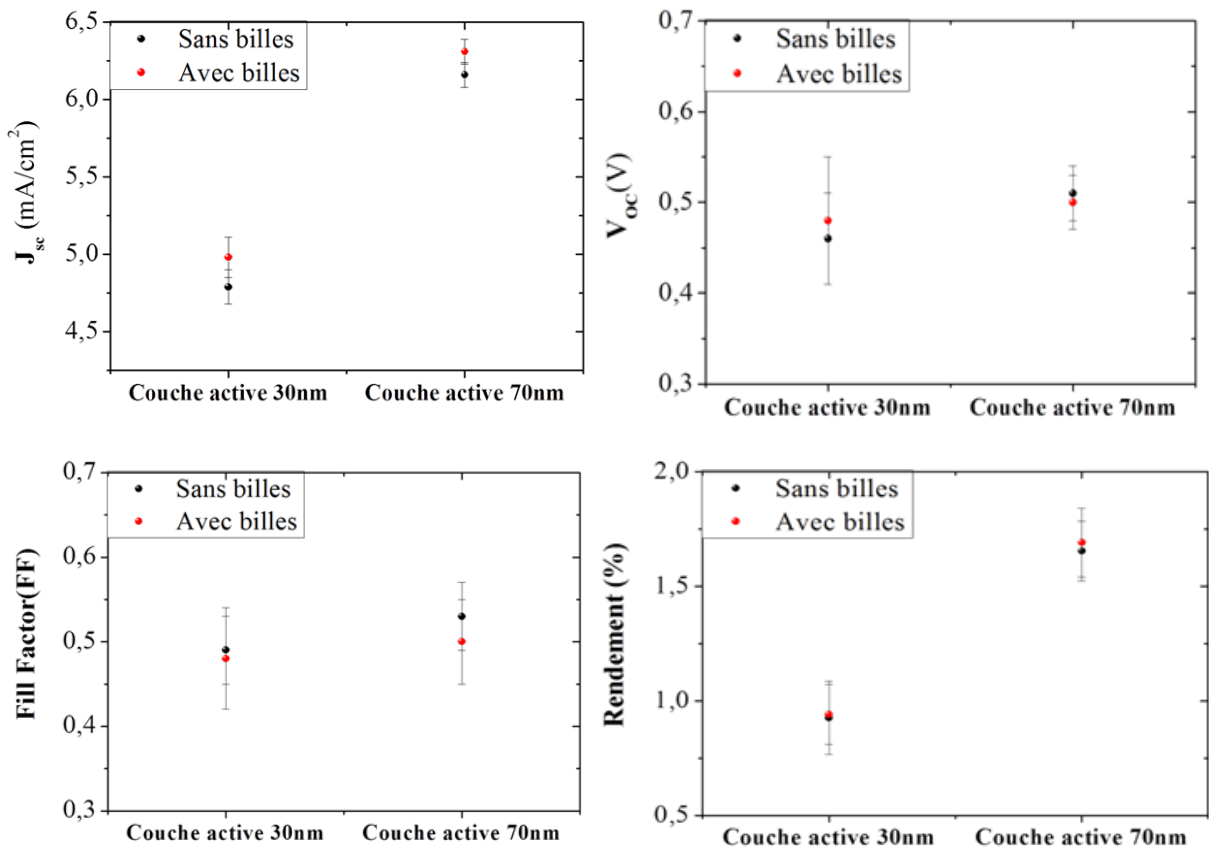
#### ➤ *résultats*

Pour une couche active de 30 nm, les courants de court circuit sont légèrement supérieurs en présence de la monocouche de billes et l'écart entre les valeurs moyennes est  $\Delta J_{sc} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ . On observe un  $\Delta J_{sc}$  équivalent pour les cellules d'épaisseur de couche active de 70 nm, avec des écarts types plus faibles. Il existe une grande dispersion dans les valeurs mesurées de  $V_{OC}$ , en particulier pour 30 nm, et en conséquence des grandes dispersions pour les valeurs de  $FF$ . On ne note finalement pas d'amélioration des rendements de conversion.

Bien que les gains sur les courants soient très modestes, il semble que la présence de la monocouche affecte légèrement le comportement optique de la cellule. Comme nous l'avons supposé, il est peu probable que la monocouche de sphères agisse sur la répartition du champ

électrique dans la couche active, via l'excitation d'un mode résonant du cristal colloïdal. Cependant, il est possible que le réseau formé par les sphères permette un effet de diffraction qui allonge le chemin optique des rayons lumineux dans la couche photo-active.

Des résultats similaires ont été observés par Grandidier *et al* dans le cadre d'une étude similaire<sup>18</sup> où une monocouche de sphères de diamètre de 700 nm était placée en face avant d'une cellule à hautes performances utilisant du silicium amorphe. La présence de la monocouche permettait de passer d'un courant de court-circuit de 15,9 mA/cm<sup>2</sup> à 16,2mA/cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à  $\Delta J_{sc}=0.3$ , ce qui est cohérent avec nos résultats. Les auteurs attribuent le gain à un effet de gradient d'indice de réfraction (effet antireflet) provoqué par la morphologie des sphères.



**Figure 4.19.** Caractéristiques électriques des cellules mesurées avec monocouche de billes et sans monocouche, pour des épaisseurs de couche actives de 30nm et 70nm. Les valeurs moyennes des grandeurs caractéristiques ont été calculées à partir de 12 cellules et les barres d'erreurs représentent la dispersion des valeurs.

En complément des grandeurs caractéristiques, il aurait aussi été pertinent d'effectuer une mesure d'efficacité quantique externe (EQE), i.e. le rapport du nombre de charges électriques collectées sur le nombre de photons incidents. Cela nous aurait renseigné sur la réponse

spectrale du photo-courant, et aurait permis de mettre en évidence un quelconque gain d'absorption. Le dispositif de mesure n'était cependant pas opérationnel au moment de l'expérience. La validation de l'impact réel des microsphères sur les performances d'absorption de la cellule bénéficierait aussi d'une étude numérique permettant une comparaison avec les résultats expérimentaux. Le système total serait cependant difficile à modéliser car il faudrait prendre en compte l'épaisseur totale du verre (1 mm) ainsi que le désordre structurel du cristal formé par la technique de spin coating (*cf* **figure 4.15**).

➤ *Intérêt de la configuration pour l'extraction de la lumière dans les OLEDs*

Si placer la monocouche de microsphères loin de la couche active est d'intérêt limité pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires, cela pourrait présenter un plus grand intérêt pour les diodes électroluminescentes (LED ou OLED). En effet dans les LEDs, l'émission isotrope de la lumière implique que les rayons sont piégés par réflexion totale interne dans les différentes couches composant la diode. On considère ainsi que 40% de l'énergie lumineuse est ainsi perdue par guidage dans le substrat de verre. L'introduction d'une rugosité à l'interface verre/air, et notamment d'une corrugation périodique de matériau diélectrique, peut alors permettre de coupler une partie des modes guidés dans le substrat par diffraction vers l'extérieur (air). Si de nombreuses études ont déjà prouvé l'efficacité de structurations de type cristal photonique pour améliorer l'extraction de lumière<sup>35-38</sup>, les réseaux de microsphères pourraient aussi être de bons candidats à ce type d'application.

## 4.4. Conclusions du chapitre

Nous avons décrit dans ce chapitre la fabrication de cristaux colloïdaux bidimensionnels en vue d'applications pour les cellules solaires organiques.

- Nous avons vu que les cristaux colloïdaux bidimensionnels à base de microsphères ont pu être récemment utilisés pour des applications de piégeage de lumière dans les cellules solaires car ils s'apparentent à des membranes à CP. Ils ont l'avantage d'être fabricables à bas coût et pourraient facilement s'intégrer dans les cellules solaires organiques.
- Des monocouches de microsphères on pu être fabriquées par trois méthodes différentes sur des substrats de verre : la méthode de tilt coating, spin coating et Langmuir-Blodgett. La première n'a pas permis d'obtenir de dépôt homogène sur tout le substrat. En revanche l'organisation des microsphères dans les zones monocouches été très cristalline. Pour les deux autres méthodes, des dépôts homogènes ont pu êtres obtenus au détriment d'une moins bonne cristallinité.
- Des monocouches, fabriquées par spin coating, ont été utilisés en face avant de cellules solaires organiques. Nous avons pu observer une très faible augmentation du courant de court-circuit avec les microsphères, ce qui traduit un très léger gain d'absorption. Celui-ci est probablement dû à un effet de diffraction par le réseau formé par les sphères, qui permet d'allonger le chemin optique des rayons lumineux dans la couche active.

Si les résultats présentés dans ce chapitre ne sont que préliminaires, il serait intéressant de poursuivre cette étude, d'une part en caractérisant l'efficacité optique des cristaux colloïdaux en fonction de leur degré de cristallinité, et d'autre part en les intégrant dans une cellule de manière à ce qu'ils soient assez proches de la couche active pour générer des effets de CP.



## 4.5. Bibliographie

1. Chelnokov, a., Wang, K., Rowson, S., Garoche, P. & Lourtioz, J.-M. Near-infrared Yablonovite-like photonic crystals by focused-ion-beam etching of macroporous silicon. *Applied Physics Letters* **77**, 2943 (2000).
2. Lin, S. Y., Fleming, J. G., Hetherington, D. L., Smith, B. K., Zubrzycki, W., Kurtz, S. R., & Bur, J. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *nature*. **24**, 1997–1999 (1998).
3. Pavarini, E., Andreani, L. C., Soci, C., Galli, M., Marabelli, F., & Comoretto, D. Band structure and optical properties of opal photonic crystals. *Physical. Review B* **72**, 45102 (2005).
4. Bogomolov, V. N., Gaponenko, S. V., Germanenko, I. N., Kapitonov, a. M., Petrov, E. P., Gaponenko, N. V., & Prokofiev, a. V. Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals. *Physical Review E* **55**, 7619–7625 (1997).
5. López, C. Materials Aspects of Photonic Crystals. *Advanced Materials* **15**, 1679–1704 (2003).
6. Busch, K. & John, S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems. *Phys. Rev. E* **58**, 3896–3908 (1998).
7. Mihi, A., Zhang, C. & Braun, P. V. Transfer of preformed three-dimensional photonic crystals onto dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **50**, 5712–5 (2011).
8. Halaoui, L. I., Abrams, N. M. & Mallouk, T. E. Increasing the conversion efficiency of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical cells by coupling to photonic crystals. *The journal of physical chemistry. B* **109**, 6334–42 (2005).
9. Varghese, L. T., Xuan, Y., Niu, B., Fan, L., Bermel, P., & Qi, M. Enhanced Photon Management of Thin-Film Silicon Solar Cells Using Inverse Opal Photonic Crystals with 3D Photonic Bandgaps. *Advanced Optical Materials* **1**, 692–698 (2013).
10. Kwak, E. S., Lee, W., Park, N.-G., Kim, J. & Lee, H. Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **19**, 1093–1099 (2009).
11. Fredriksson, H., Alaverdyan, Y., Dmitriev, A., Langhammer, C., Sutherland, D. S., Zäch, M., & Kasemo, B. Hole–Mask Colloidal Lithography. *Advanced Materials* **19**, 4297–4302 (2007).
12. Colson, P., Henrist, C. & Cloots, R. Nanosphere Lithography : A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials. *Journal of nanomaterials* **2013**, (2013).

13. Hulteen, J. C. & Duyne, R. P. V. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology* **13**, 1553–1558 (1995).
14. Galarreta, B. C., Harté, E., Marquestaut, N., Norton, P. R. & Lagugné-Labarthe, F. Plasmonic properties of Fischer's patterns: polarization effects. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 6810–6 (2010).
15. Zhu, J., Xue, M., Shen, H., Wu, Z., Kim, S., Ho, J.-J., & Hassani-Afshar, A. Plasmonic effects for light concentration in organic photovoltaic thin films induced by hexagonal periodic metallic nanospheres. *Applied Physics Letters* **98**, 151110 (2011).
16. Grandidier, J., Callahan, D. M., Munday, J. N. & Atwater, H. A. Gallium Arsenide Solar Cell Absorption Enhancement Using Whispering Gallery Modes of Dielectric Nanospheres. *IEEE Journal of Photovoltaics* **2**, 123–128 (2012).
17. Grandidier, J. Simulations of solar cell absorption enhancement using resonant modes of a nanosphere array. *Journal of Photonics for Energy* **2**, 024502 (2012).
18. Grandidier, J., Weitekamp, R. a., Deceglie, M. G., Callahan, D. M., Battaglia, C., Bukowsky, C. R., & Ballif, C. Solar cell efficiency enhancement via light trapping in printable resonant dielectric nanosphere arrays. *Physica Status Solidi (a)* **210**, 255–260 (2013).
19. Grandidier, J., Callahan, D. M., Munday, J. N. & Atwater, H. a Light absorption enhancement in thin-film solar cells using whispering gallery modes in dielectric nanospheres. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **23**, 1272–6 (2011).
20. Eisenlohr, J., Benick, J., Peters, M., Bläsi, B., Goldschmidt, J. C., & Hermle, M. Hexagonal sphere gratings for enhanced light trapping in crystalline silicon solar cells. *Optics Express* **22**, A111 (2013).
21. Zu, F.-S., Shi, X.-B., Liang, J., Xu, M.-F., Lee, C.-S., Wang, Z.-K., & Liao, L.-S. Efficient optical absorption enhancement in organic solar cells by using a 2-dimensional periodic light trapping structure. *Applied Physics Letters* **104**, 243904 (2014).
22. Von Freymann, G., Kitaev, V., Lotsch, B. V. & Ozin, G. a Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chemical Society reviews* **42**, 2528–54 (2013).
23. Micheletto, R., Fukuda, H. & Ohtsutsu, M. A Simple Method for the Production of a Two-Dimensional , Ordered Array of Small Latex Particles. *Langmuir* **1995** 3333–3336 (1995).
24. Jiang, P. & McFarland, M. J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals , Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. *Journal of American Chemical Society* **126** 13778–13786 (2004).

25. Ogi, T., Modesto-Lopez, L. B., Iskandar, F. & Okuyama, K. Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **297**, 71–78 (2007).
26. Wang, D. & Möhwald, H. Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating. *Advanced Materials* **16**, 244–247 (2004).
27. Mihi, A., Ocaña, M. & Míguez, H. Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. *Advanced Materials* **18**, 2244–2249 (2006).
28. Nakahama, K., Kawaguchi, H. & Fujimoto, K. A Novel Preparation of Nonsymmetrical Microspheres Using the Langmuir–Blodgett Technique. *Langmuir* **16**, 7882–7886 (2000).
29. Reculosa, S., Perrier-Cornet, R., Agricole, B., Heroguez, V., Buffeteau, T., & Ravaine, S. Langmuir-Blodgett films of micron-sized organic and inorganic colloids. *Physical. Chemistry Chemical. Physics*. **9**, 6385–6390 (2007).
30. Schéma film de Langmuir. at <<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1797>> (2014)
31. Bodiguel, H. Stick-Slip Patterning at Low Capillary Numbers for an Evaporating Colloidal Suspension. *Langmuir* **26**, 10758–10763 (2010).
32. Rengarajan, R., Mittleman, D., Rich, C. & Colvin, V. Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals. *Physical Review E* **71**, 016615 (2005).
33. Zhang, J.-T., Wang, L., Lamont, D. N., Velankar, S. S. & Asher, S. a Fabrication of large-area two-dimensional colloidal crystals. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **51**, 6117–20 (2012).
34. Sun, X., Li, Y., Zhang, T. H., Ma, Y. & Zhang, Z. Fabrication of large two-dimensional colloidal crystals via self-assembly in an attractive force gradient. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **29**, 7216–20 (2013).
35. Alam, M. M., Kim, J.-Y. & Jung, W.-G. Fabrication of 2D photonic crystals using block copolymer patterns on as grown LEDs. *Journal of colloid and interface science* **363**, 446–9 (2011).
36. Kim, C. S., Kim, M., Larrabee, D. C., Vurgaftman, I., Meyer, J. R., Lee, S. H., & Kafafi, Z. H. Enhanced performance of organic light-emitting diodes using two-dimensional zinc sulfide photonic crystals. *Journal of Applied Physics* **106**, 113105 (2009).
37. Adawi, a. M., Kullock, R., Turner, J. L., Vasilev, C., Lidzey, D. G., Tahraoui, a., & Fry, P. W. Improving the light extraction efficiency of polymeric light emitting diodes using two-dimensional photonic crystals. *Organic Electronics* **7**, 222–228 (2006).

38. Fujita, M., Ishihara, K., Ueno, T., Asano, T., Noda, S., Ohata, H., & Tsuji, T. Optical and Electrical Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with Two-Dimensional Photonic Crystals in Organic/Electrode Layers. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 3669–3677 (2005).
39. Ho, C. P., Pitchappa, P., Kropelnicki, P., Wang, J., Cai, H., Gu, Y., & Lee, C. Characterization of polycrystalline silicon-based photonic crystal-suspended membrane for high temperature applications. *Journal of Nanophotonics* **8**, 84096 (2014).
40. Liz-Marzán, L. Design of Nanoscale Materials Using Silica-Coated Metal Nanocolloids. *Nanoscale Materials SE* **11** 227–246 LA – English (2003).
41. Jiang, P., Hwang, K. S., Mittleman, D. M., Bertone, J. F. & Colvin, V. L. Template-Directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Arrays of Voids. *Journal of the American Chemical Society* **121**, 11630–11637 (1999).

## Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques. Dans une cellule solaire, l'épaisseur des couches photo-actives utilisée est limitée par la longueur de diffusion des charges libres dans le semi-conducteur considéré, si bien qu'il existe, de manière générale, un compromis entre la quantité de photons absorbés et le nombre de charges collectées par les électrodes. Dans les semi-conducteurs organiques, la faible mobilité des charges (~100 nm) impose l'utilisation de couches dont l'épaisseur n'excède pas quelques centaines de nanomètres. Malgré les forts coefficients d'absorption des matériaux, l'intérêt de pouvoir maintenir une épaisseur faible tout en absorbant le plus de lumière constitue un défi important. Nous avons montré dans ce manuscrit que l'utilisation des propriétés des cristaux photoniques pouvait permettre d'exalter le phénomène d'absorption. Cela consiste, via l'excitation de modes optiques résonants, à augmenter la durée d'interaction entre les photons incidents et le milieu photo-actif.

### ➤ *Membrane à cristal photonique*

Dans le chapitre 2, nous avons étudié une membrane à cristal photonique de P3HT : PCBM d'épaisseur de 200 nm. La méthode des éléments finis (FEM), la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) et la méthode des ondes planes ont permis d'étudier numériquement le phénomène de couplage d'une onde plane à un mode de cristal photonique de la membrane. Il a été montré par une étude fréquentielle et temporelle que l'excitation d'un mode résonant donnait lieu à une augmentation de la durée d'interaction entre les photons et le milieu absorbant. D'un point de vue fréquentiel, ce phénomène se traduit par un ou plusieurs pics dans le spectre d'absorption du matériau. D'un point de vue temporel, l'excitation d'un mode de CP est associée à un régime transitoire permettant de remonter à un temps caractéristique des photons dans le matériau absorbant à CP. Une étude paramétrique a ensuite mis en évidence que le fait que le gain d'absorption est régi par un compromis entre le temps de vie des photons dans le mode résonant et le temps de vie des photons dans le milieu absorbant. En théorie, ce gain peut alors être maximisé lorsque ces temps de vie sont égaux.

L'introduction de défauts dans le CP a ensuite été étudiée. Nous avons vu que l'introduction d'un défaut ponctuel (lacune périodique d'un trou d'air) permettait d'exciter plus de modes

résonants, ce qui se traduit par des pics supplémentaires dans le spectre d'absorption. Il a ainsi été possible de réduire le facteur de remplissage en air dans la couche, tout en gardant un gain d'absorption équivalent à celui du cas d'un CP sans défaut. D'autres géométries à défauts ont alors été étudiées mais n'ont pas permis de surpasser ce gain d'absorption.

➤ ***Cellule solaire organique à cristal photonique 2D***

Le chapitre 3 a porté sur l'étude d'une cellule solaire organique à couche active ultrafine (50 nm) et à électrode d'ITO contenant un réseau de trous d'airs formant un CP 2D. L'excitation des modes résonants du système a montré qu'il était possible d'obtenir un gain d'absorption résonante sur tout le spectre. Nous avons montré qu'à facteur de remplissage en air constant, le nombre de modes du CP croît paraboliquement avec sa période. En conséquence, le nombre de résonances et donc le gain d'absorption croît avec la période du CP. Il a alors été montré qu'un gain maximum pouvait être obtenu dans un régime de période  $a$  supra-longueur d'onde ( $a > \lambda$ ), avec un optimum pour  $a = 1500$  nm. Au-delà de cette valeur, le gain atteint une saturation.

Lorsque seul le coefficient d'extinction de la couche photo-active est pris en compte, un gain de 40% par rapport à une cellule non structurée peut ainsi être obtenu. Par contre, lorsque l'absorption par les couches non photo-actives est considérée, on observe une diminution considérable de facteur de qualité des résonances, qui deviennent à peine visibles dans le spectre. Ceci se traduit par un « lissage » du spectre d'absorption associé à une réduction du gain d'absorption dans la couche active. Le gain est alors réduit de moitié lorsque l'on utilise les indices optiques tirés de la littérature. Une mesure des indices optiques du PEDOT : PSS et de l'ITO par ellipsométrie spectroscopique a montré que les pertes liées à ces couches avaient cependant été surestimées. Les calculs effectués avec ces valeurs des indices ont montré qu'un gain de l'ordre de 30% pouvait être obtenu.

➤ ***Fabrication de cristaux colloïdaux 2D***

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un cristal colloïdal bidimensionnel à base de microsphères diélectriques (polystyrène ou silice). Ces cristaux ont pu être obtenus par différentes méthodes d'assemblage en voie liquide : par tilt coating, par spin coating et par la technique de Langmuir-Blodgett. La cristallinité des cristaux obtenus a alors été quantitativement étudiée. L'assemblage par spin coating possède l'avantage d'être rapide, et permet d'obtenir des couches relativement homogènes sur les surfaces considérées

( $1.5 * 1.5 \text{ cm}^2$ ). A ce titre, la méthode pourrait être utilisée pour envisager intégrer des cristaux colloïdaux dans des cellules solaires organiques fabriquées en laboratoire, car le solvant utilisé (Ethylène Glycol) est compatible avec la fabrication des dispositifs sous atmosphère inerte. Des cristaux colloïdaux ont été fabriqués et déposés sur la face verre en face avant de cellules solaire organiques, et un très modeste gain du courant de court-circuit a été observé par rapport à une cellule sans microsphères. Ce gain peut être attribué à un effet de diffraction provoqué par le réseau de sphère.

### ➤ *Perspectives*

Ces travaux ont pu mettre en évidence les aspects importants à prendre en compte lors de la conception d'une cellule nanostructurée. L'étude numérique de l'architecture considérée (cellule avec trous d'airs dans l'électrode d'ITO) a permis de dégager deux conclusions importantes, permettant d'envisager des perspectives pour ces travaux :

- Les couches non photo-actives (épaisseurs, indices optiques) jouent un rôle important sur le gain d'absorption pouvant être obtenu dans une cellule à cristal photonique. L'absorption de ces couches a bien évidemment un effet néfaste sur le gain d'absorption dans la couche active. Il convient donc de chercher des architectures de cellules permettant de minimiser l'absorption non photo-active.
- Le gain d'absorption est optimisé pour des tailles caractéristiques de structure périodiques (période de CP) dans le régime supra longueur d'onde ( $a > \lambda$ ). Cette propriété a une conséquence importante sur le choix des procédés technologiques qui peuvent être utilisés pour une réalisation expérimentale.

Ce travail numérique pourrait être complété en considérant, d'une part, l'effet de l'incidence oblique d'une onde sur les propriétés optiques de la cellule nanostructurée, et d'autre part, l'insertion de défauts structuraux liés à différents types imperfections technologiques (qui varient selon la technologie utilisée). Il serait intéressant d'étudier d'autres types de matériaux actifs. Les matériaux à faible bande interdite par exemple, possèdent un spectre d'absorption plus large et présentent des variations du coefficient d'extinction différentes de celui du P3HT : PCBM. Ils pourraient bénéficier d'avantage du type de structuration que nous avons étudié.

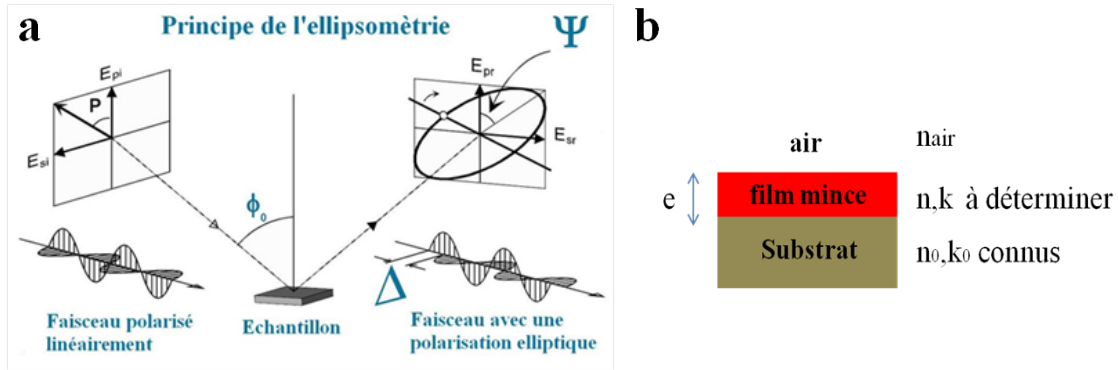
Quant aux perspectives expérimentales, la fabrication de structures périodiques par voie d'auto assemblage semble être bien adaptée à l'élaboration de cellules solaires organiques à

cristal photonique. Elles pourraient être fabriquées à bas coût et large échelle, et être compatibles avec les procédés de fabrication actuels des dispositifs. Le projet ANR PhotoLight (qui a débuté en janvier 2014) porte par exemple sur l'étude et la réalisation de cellules solaires organiques à cristaux photoniques auto-assemblés en nid d'abeille. L'intégration d'autres types de cristaux photoniques, notamment de type opale inverse, élaborés par voie colloïdale, pourrait être envisagée.



# ANNEXE 1 : Mesures des indices optiques du PEDOT : PSS et de l'ITO par ellipsométrie spectroscopique

## 1.1 Principe et appareillage



**Figure 1 :** a. Schéma du principe de l'ellipsométrie. b. Modèle ellipsométrique utilisé pour déterminer les indices optiques du matériau étudié

Un ellipsomètre mesure le changement de polarisation d'un faisceau par réflexion sur un échantillon (cf **figure 1(a)**). Il mesure les coefficients  $\Delta$  et  $\Psi$  qui sont reliés aux coefficients de Fresnel et au déphasage de l'onde qui a subi une réflexion. En pratique, l'appareil mesure une intensité dont les coefficients  $I_s$  et  $I_c$  sont proportionnels à  $\Delta$  et  $\Psi$  :

$$I(t) = I_0 (1 + I_s \cos(2\omega t) + I_c \sin(2\omega t)) \quad [1.1]$$

Les expériences ont été réalisées au centre de recherche Paul Pascal avec un ellipsomètre spectroscopique de marque Horiba. Un faisceau de lumière blanche non polarisée est généré par une lampe Xénon dans un intervalle de longueurs d'onde allant de 260 à 2060 nm. Le faisceau est renvoyé par un miroir de focalisation dans une fibre optique qui conduit la lumière jusqu'à une lentille focalisante. Le faisceau passe alors par un polariseur qui polarise rectilignement le faisceau avant d'éclairer l'échantillon avec un angle  $\phi_0$ . La lumière réfléchie, dont la polarisation induite par l'échantillon est elliptique, traverse un modulateur photoélastique, qui permet de moduler le déphasage entre ses composantes p et s. Enfin, le faisceau vient traverser un analyseur avant d'atteindre un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde devant être mesurée par le détecteur.

Le modèle ellipsométrique permettant de déterminer les indices est réalisé à l'aide du logiciel  $\Delta\psi2$ . S'en suit une méthode d'ajustement qui consiste à effectuer une régression sur les points expérimentaux  $I_s$  et  $I_c$ . Cette étape constitue le point clef de la détermination des indices, car

on doit décrire les propriétés optiques des films minces par une fonction de dispersion analytique choisie parmi différentes fonction disponibles dans le logiciel. La qualité du modèle est alors quantifiée en calculant le  $\chi^2$  sur toute la gamme spectrale en minimisant l'erreur par rapport à la mesure sur les paramètres  $I_s$  et  $I_c$  :

$$\chi^2 = \frac{1}{N - P - 1} \sum \frac{(mesure - modèle)}{\rho^2} \quad [1.2]$$

où N est le nombre de points de mesure, P le nombre de paramètres ajustables et  $\rho$  le poids des points.

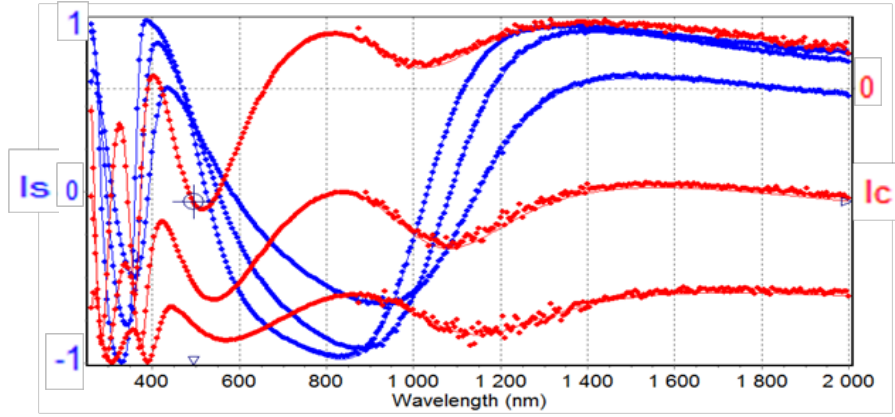
## 1.2 Mesure des indices du PEDOT : PSS

### ➤ *dépôt du PEDOT : PSS*

Le dépôt de la couche de PEDOT : PSS a été effectué à partir d'une solution aqueuse des deux polymères poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrène sulfonate) de sodium. La solution utilisée, de type Clevios PH, est commercialisée par la firme Heraeus. Le dépôt est réalisé par spin coating avec filtration au préalable de la solution grâce à un filtre de 0.2  $\mu$ m. En utilisant les paramètres suivants : accélération : 3s, vitesse : 4000 tr.min et durée de rotation : 60s, un film homogène de l'ordre de 50 nm d'épaisseur peut être obtenu.

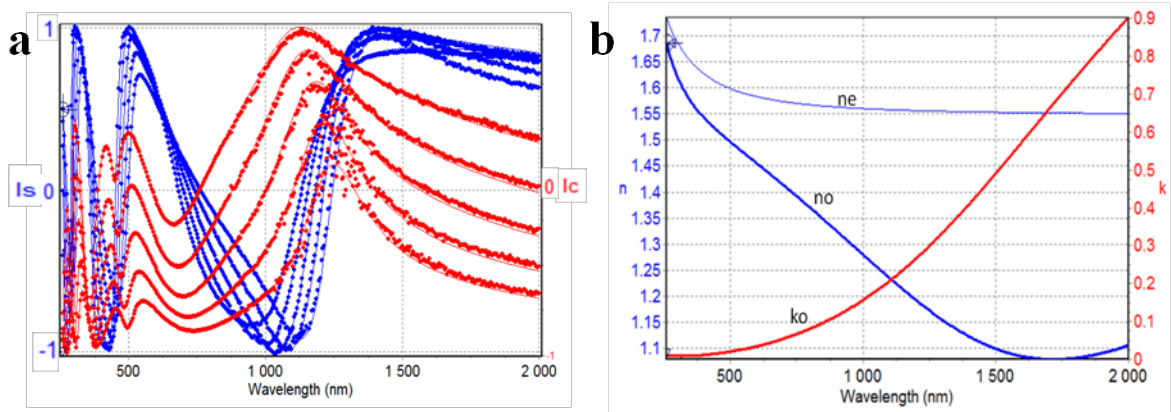
### ➤ *mesure des indices*

La mesure des indices du PEDOT : PSS a été effectuée sur substrat de silicium (le substrat étant réfléchissant). Le substrat est en réalité composé de Si pur et d'une couche de silice. La première étape consiste donc à déterminer les indices du substrat (Si+SiO<sub>2</sub>). Pour ce faire on mesure  $I_s$  et  $I_c$  sur l'intervalle [260 nm-2000 nm] par pas de 5 nm et pour trois angles d'incidence différents [50°, 60°, 70°]. Les fonctions de dispersion du Si et SiO<sub>2</sub> étant supposées connues, on les choisit dans la bibliothèque du logiciel et l'on effectue une régression sur les courbes  $I_s$  et  $I_c$  avec l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> comme seul paramètre libre. Le meilleur fit (cf **figure 2**) est obtenu pour  $e(\text{SiO}_2) = 233$  nm (l'épaisseur annoncée par le constructeur était de 200 nm) avec un  $\chi^2 = 1.16$ . On peut considérer compte tenu de la qualité du fit (voir figure) que la mesure est tout à fait fiable.



**Figure 2 :** Paramètres  $I_S$  et  $I_C$  mesurés et régression utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$

On mesure ensuite les indices du PEDOT : PSS. Pour plus précision, on choisit de mesurer à 50, 55, 60, 65 et 70° sur l'intervalle [260nm-2000 nm].



**Figure 3 :** **a :** Paramètres  $I_S$  et  $I_C$  mesurés et régression utilisée pour déterminer les indices optiques de la couche de PEDOT : PSS. **b :** Indices  $n$  et  $k$  calculés.

Le PEDOT : PSS présente de l'anisotropie. Si l'on choisit un modèle pour un milieu anisotrope uniaxe homéotrope, on peut utiliser une loi de Cauchy transparent pour l'indice de l'onde extraordinaire  $n_e$  et une loi de Cauchy+ un modèle de Drude pour l'onde ordinaire ( $n_o, k_o$ ). L'utilisation du modèle de Drude est justifiée par le comportement métallique du PEDOT : PSS. On obtient alors un excellent fit pour une épaisseur de 63 nm de la couche de PEDOT : PSS.

$$\text{Loi de Cauchy : } n(\lambda) = n_{\infty} + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \dots \quad \text{Modèle de Drude : } \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\Gamma\omega)}$$

**Tableau 1 :** Coefficients utilisés pour effectuer la régression sur les valeurs expérimentales

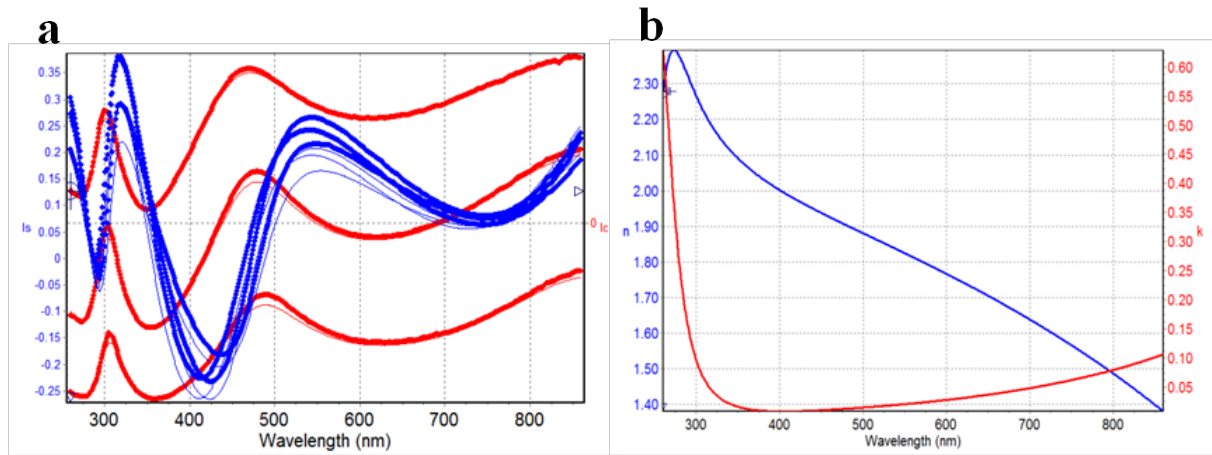
$n_{\infty}$ (ord)	A(ord)	B(ord)	$n_{\infty}$ (ext)	A(ext)	B(ext)	$\omega_p$	$\Gamma$
1.5451	0.5386	0.3653	1.5457	1.3115	0	1.2367	0.6249

### 1.3 Mesure des indices de l'ITO

La mesure des indices de l'ITO a été effectuée sur le substrat fournis par le fournisseur KINTEC. L'échantillon se compose d'une couche d'ITO (~126 nm annoncé) et d'une couche de SiO<sub>2</sub> (~20 nm annoncé) sur une couche de verre (1 mm). Is et Ic ont été mesurés sur l'intervalle [250-800 nm] pour trois angles d'incidence [50°, 60° et 70°]. L'ITO étant un semi-conducteur fortement dopé, il se comporte comme un métal dans l'infrarouge. Pour le modèle, on utilise un modèle général pour les semi-conducteurs amorphes (New amorphous) et un modèle de Drude.

$$\begin{aligned}
 n(\omega) &= \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \\
 \text{Modèle new amorphous :} \quad B &= \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \quad k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases} \\
 C &= 2.f_j.\Gamma_j^2.(\omega_j - \omega_g)^2
 \end{aligned}$$

Les meilleures régressions sont obtenues pour Is et Ic en prenant une épaisseur de 146 nm pour l'ITO et 26 nm pour la couche de SiO<sub>2</sub>. Le fit est en revanche moins bon que dans le cas du PEDOT :PSS ( $\chi^2=9.59$ ). Les valeurs des épaisseurs sont cohérentes avec celles annoncées par le constructeur et les valeurs de n et k sont cohérentes avec la littérature.



**Figure 3 :** **a :** Paramètres  $IS$  et  $IC$  mesurés et régression utilisée pour déterminer les indices optiques de la couche d'ITO. **b :** Indices  $n$  et  $k$  calculés.

**Tableau 2 :** Coefficients utilisés pour effectuer la régression sur les valeurs expérimentales

Epaisseur(nm)	$n_{\infty}$	$\omega_g$	$f_j$	$\omega_j$	$\Gamma_j$	$\omega_p$	$\Gamma$
143.97	1.9421	2.7267	0.0324	4.8350	0.4628	2.1747	0.1897



## ANNEXE 2 : Dépôt des couches organiques et métalliques

### 2.1 Dépôt des couches par voie liquide

#### ➤ *Couche active*

La couche-active standard au sein du laboratoire est composée du mélange bien connu P3HT :PC<sub>61</sub>BM. Une solution, de 20mg/mL de P3HT régio-régulier (Plextronic, Plexcore OS2100, Mw≈100k), et 20mg/mL de PC<sub>61</sub>BM (Solaris) dans de l'o-dichlorobenzène (Aldrich, pureté: 99%, anhydre), est déposée par spin-coating en boîte à gant sur le substrat. Ce dernier est ensuite placé sur une plaque chauffante à 110°C pendant 15min afin d'effectuer un «recuit thermique », afin d'obtenir une ségrégation de phase entre le matériau donneur et le matériau accepteur.

#### ➤ *Oxyde de zinc (ZnO)*

La solution d'oxyde de zinc (ZnO) est un mélange de diéthyl de zinc dans du tétrahydrofurane dans un rapport volumique 1:6. Après filtration de la solution à 0,2 µm pour éviter les agrégats, celle-ci est déposée par spin coating dans les conditions suivantes : 6000 tr.min<sup>-1</sup>; accélération : 0.5s, temps : 20s (épaisseur : 30±5 nm). Le film est ensuite « recuit » sur plaque chauffante (180°C) à l'air libre pendant une heure.

### 2.2 Dépôt par évaporation sous vide

Une fois la couche active déposée, il faut retirer une bande de matériau afin d'obtenir un contact entre ITO et l'électrode supérieure, ce qui servira de prise de mesure avec l'ITO lors de la caractérisation électrique. Ensuite les matériaux d'électrodes sont déposés par évaporation/sublimation thermique à une pression d'environ 10<sup>-6</sup> mBar (évaporateur MB20G de la firme Mbraun) au travers d'un pochoir afin d'obtenir la structure de cellule souhaitée. Sur chaque substrat de 15mm\*15mm 4 électrodes métalliques sont évaporées, ce qui conduit à 4 cellules solaires d'une surface de 10 mm<sup>2</sup>. L'épaisseur des couches est contrôlée en temps réel par une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des substrats. Dans notre cas, une couche de 10 nm de MoO<sub>3</sub> a été déposée suivi d'une couche d'argent (70nm).





## Publications et communications scientifiques

### Publication dans des revues internationales à comité de lecture

Peres, L., Vigneras, V., & Fasquel, S. (2013). Frequential and temporal analysis of two-dimensional photonic crystals for absorption enhancement in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **117**, 239–24

Peres, L, Vigneras, V., & Fasquel, S. (2014). Light trapping efficiency of organic solar cells with large period photonic crystals. *Optics Express*, **22**(S5), A1229–A1236

### Communications dans des conférences

“*Photonic crystals properties for organic systems: from components to flexible optical circuits*”. **Léo Peres**, Valérie Vigneras, Sophie Fasquel.

META 12, Third international conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Paris (2012) (POSTER)

“*Frequential and temporal analysis of two dimensional photonic crystals for absorption enhancement in organic solar cells*”. **Sophie Fasquel**, Léo Peres, Valérie Vigneras,.

1st EOS Topical Meeting on Optics at the Nanoscale, Capri (2013) (ORAL)

“*Propriétés des cristaux photoniques bidimensionnels pour l’absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques*”. **Léo Peres**, Valérie Vigneras, Sophie Fasquel

JNPO, Journées Nationales Photonique Organique, Strasbourg (2014) (ORAL)

